N° D'ORDRE :
156

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PIERRE CLÉMENT

1re **THÈSE.** — SOLVATATION ET GONFLEMENT DES POLYMÈRES CELLULOSIQUES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1er juillet 1947 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL..... *Président.*
LUCAS..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **CLÉMENT.**

Prénom : **Pierre.**

Date de la soutenance : 1er Juillet 1947.

Numéro d'ordre : 156.

CLÉMENT (Pierre). — Solvatation et gonflement des polymères cellulosiques. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 71 p., 33 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 156.

CLÉMENT (Pierre). — Solvatation et gonflement des polymères cellulosiques. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 71 p., 33 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 156.

CLÉMENT (Pierre). — Solvatation et gonflement des polymères cellulosiques. *Paris,* Masson, 1947. In 8°, 71 p., 33 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 156.

CLÉMENT (Pierre). — Solvatation et gonflement des polymères cellulosiques. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 71 p., 33 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 156.

N° D'ORDRE :
156

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PIERRE CLÉMENT

1re **THÈSE**. — SOLVATATION ET GONFLEMENT DES POLYMÈRES CELLULOSIQUES.

2e **THÈSE**. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1er juillet 1947 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL..... *Président.*
LUCAS..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

P. MONTEL.....	†	Théorie des fonctions.
L. BLARINGHEM ..	†	Botanique.
G. JULIA.....	†	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	†	Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY.	†	Petrographie.
A. DENJOY.....	†	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD.....	†	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	†	Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE.....	†	Electronique et Radioactivité.
M. JAVILLIER	†	Chimie biologique.
Robert LÉVY	†	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	†	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	†	Géologie.
P. PASCAL.....	†	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	†	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON....	†	Astronomie.
Mme RAMART-LUCAS.	†	Chimie organique.
H. BÉGHIN	†	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	†	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	†	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	†	Théories physiques.
CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.
JOB.....	†	Chimie générale.
PRENANT	†	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	†	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	†	Physiologie végétale.
GARNIER.....	†	Application de l'analyse à la géométrie.
PÉRÈS	†	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	†	Chimie minérale.
LAUGIER.....	†	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	†	Technique Aéronautique
M. CURIE.....	†	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD.....	†	Hautes températures.
CHAZY.....	†	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	†	Chimie appliquée.
CROZE	†	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	†	Théories chimiques.
LANQUINE.....	†	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	†	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
F. PERRIN.....		Théories physiques.
VAVON.....	†	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	†	Mathématiques générales.
CHATTON.....	†	Biologie maritime.
AUBEL.....	†	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	†	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	†	Botanique.
CABANNES.....	†	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	†	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	†	Application de l'analyse la géométrie.
CHAUDRON.....	†	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	†	Zoologie.
MANGENOT.....	†	Biologie végétale.
P. AUGER.....	†	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	†	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	†	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
COULOMB.....	†	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	†	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	†	Génétique.
WURMSER	†	Biologie physico-chimique
KASTLER.....		Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
BAUER.....	†	Chimie-Physique.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON PÈRE

En témoignage de mon affection.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549220_0068

À MON CHER MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CHAMPETIER,
Maître de recherches,
Chargé de cours à la Faculté des Sciences.

En hommage de ma respectueuse gratitude.

SOLVATATION ET GONFLEMENT DES POLYMÈRES CELLULOSIQUES

Par P. CLÉMENT
Ingénieur E. P. C. I.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail comprend deux parties :

1° Une étude du mécanisme du gonflement et de la dispersion des polymères cellulosiques.

Des mesures systématiques de l'action de différents mélanges binaires sur la cellulose ou ses dérivés confirment l'établissement de réactions de solvatation lorsque l'un des constituants au moins, exerce un pouvoir de dispersion. Ces réactions sont indépendantes du degré de dispersion réalisé (gonflement intraréticulaire, gélatinisation, coacervation, solubilisation). Leur développement est conditionné par la polarité et l'état d'association des chaînes polymérisées.

2° Une étude de la nature des réactions de solvatation.

La spectrographie infra-rouge renseigne sur la formation des associations réalisées entre le polymère et un agent de dispersion dans le cas des associations dipolaires du type « liaison hydrogène ». Elle permet également d'émettre quelques hypothèses sur la structure électronique des groupements esters du nitrate de cellulose.

Ces recherches ont été exécutées au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut de Chimie de Paris sous la direction de M. le Professeur G. Champetier. Qu'il me soit permis de lui exprimer l'admiration que nous avons pour ses travaux et son érudition et de lui renouveler ma grande reconnaissance pour ses conseils, l'aide et la bienveillance qu'il n'a cessé de m'accorder.

Je suis heureux également de remercier M. le Professeur L. Hackspill de son appui, M. le Professeur J. Lecomte pour les conseils et

l'accueil qu'il a bien voulu me réserver au Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne, M. le Professeur Monnier et le Docteur H. Lenormant pour son dévouement et l'amicale sympathie qu'il a témoignés à mon égard.

Ma profonde gratitude s'adresse aussi à la Société Kodak-Pathé, qui, sous l'impulsion de MM. Landucci et Vacher, m'a permis de poursuivre ce travail de thèse. En la personne de MM. Renard, Abribat et Léauté, je remercie les ingénieurs des Laboratoires de cette Société pour leurs conseils et leurs encouragements.

Sensible enfin à l'accueil de mes camarades de Laboratoire, je ne saurai oublier leur amitié au cours de cette étude.

PREMIÈRE PARTIE

I. — INTRODUCTION

Les hauts polymères, dont l'étude constitue à l'heure actuelle une partie très importante de la chimie, sont remarquables aussi bien par leurs possibilités d'application que par l'intérêt qu'ils présentent du point de vue physico-chimique.

Leur caractère polymérisé leur confère, en effet, des propriétés très spécifiques qui leur ont valu d'être désignés généralement sous le terme assez impropre de « matières plastiques » pour la seule raison que, dans un grand nombre d'applications pratiques, ces composés peuvent présenter au cours de leur fabrication ou de leur manipulation une plasticité plus ou moins prononcée. Ces états plastiques répondent cependant à une définition plus précise lorsqu'on envisage un haut polymère sous différents états qui se distinguent non pas par leur constitution ou leurs propriétés chimiques proprement dites, mais plutôt par des modifications dans leur structure physique intime sous l'influence complexe de plusieurs facteurs. Parmi ceux-ci, il est admis depuis quelque temps que des *réactions de solvatation* sont, dans de nombreux cas, responsables des différents aspects colloïdaux des dérivés polycondensés pour lesquels on croit distinguer une certaine continuité dans les états de gonflement depuis l'état agrégé sons forme amorphe ou cristalline jusqu'à l'état dispersé en passant des formes intermédiaires de dispersion (gélatinisation, coacervation).

II. — GONFLEMENT DES POLYMÈRES CELLULOSIQUES

Les réactions de gonflement sont conditionnées par le caractère morphologique de la cellulose ou de ses dérivés.

Il a été établi, depuis les recherches de Ambronn, Haworth, Meyer et Misch, que les macromolécules linéaires de cellulose native constituent un ensemble assez bien ordonné suivant un système cristallin monoclinique, mais il apparaît que ce motif cristallin n'est pas respecté dans tous les domaines du matériel cellulosique qui présente égale-

ment des zones « amorphes » dues à un assemblage plus désordonné des macromolécules. Les régions cristallines et amorphes ne sont pas absolument distinctes puisqu'une même molécule peut participer à l'édifice cristallin ou aux zones de désordre si elle se trouve enchevêtrée avec d'autres molécules sur une partie quelconque de sa longueur (fig. 1). Cette structure semi-cristalline de la cellulose, due uniquement à une impossibilité d'assemblage parfaitement régulier de molécules de grandes dimensions sous la seule action des forces intermoléculaires, se retrouve aussi bien pour les dérivés de substitution de la cellulose (pour lesquels les zones amorphes tendent à prédominer), que pour la majorité des composés à molécules linéaires polaires de degré de polymérisation élevé. Elle caractérise d'ailleurs toutes les substances dites « *fibreuses* » par opposition aux *plastomères* et *élastomères* pour lesquels les propriétés cristallines sont en général moins développées.

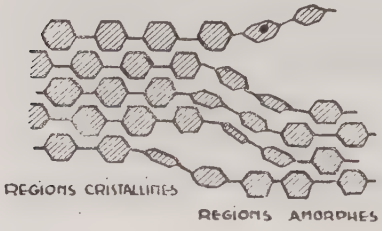


Fig. 1. — Microstructure de la cellulose.

Il est vraisemblable que les forces de cohésion, qui assurent la stabilité de l'édifice cristallin des substances polymérisées, se font sentir également dans les domaines amorphes, mais avec des intensités d'autant moins élevées que les distances intermoléculaires sont plus importantes.

Dans le cas particulier de la cellulose, des données récentes de la spectrographie de diffraction des rayons X (Mark) (1) ou de vibration dans l'infrarouge (Ellis Bath) (2) justifient l'existence d'une coordination entre les oxhydriles alcooliques d'une même chaîne ou de plusieurs chaînes voisines ; aussi les domaines cristallins doivent-ils être considérés comme étant formés d'un assemblage de feuillets macromoléculaires accolés dont l'origine est due à une cohésion importante entre les molécules coplanaires des plans réticulaires oo_2 (fig. 2).

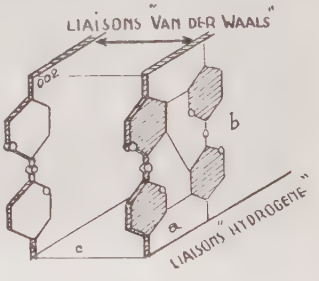


Fig. 2. — Maille cristalline de la cellulose.

Plusieurs types de gonflement ont été proposés pour justifier les réactions d'absorption observées pour les polymères cellulosiques. La constitution rappelée ci-dessus se prête, en effet, à des actions de deux natures que l'on peut résumer ainsi :

a) *Gonflement intraréticulaire*, pour lequel le réactif pénètre entre les molécules cellulosiques des régions les plus cristallines.

b) *Gonflement extraréticulaire*, pour lequel le réactif ne pénètre que dans les régions les moins organisées (Katz) (3), (Champetier) (4).

Ces deux modes de gonflement sont prouvés expérimentalement par la spectrographie de rayons X puisque les gonflements intraréticulaires tendent à détruire ou désordonner les régions cristallines au profit des régions amorphes ; seuls les gonflements extraréticulaires augmenteront l'importance des zones non cristallines sans toutefois altérer profondément les caractéristiques du réseau cristallin.

Les conséquences physico-chimiques de ces phénomènes d'absorption sont, en pratique, les suivantes :

1° La pénétration d'un réactif dans les seules régions amorphes du polymère se traduira par un simple gonflement sans altération profonde de structure. Ce cas est réalisé lorsque le réactif présente une affinité peu marquée pour le polymère qui conserve une structure du type « gel ».

2° Lorsque le gonflement est intraréticulaire, l'introduction du réactif entre les chaînes cellulosiques a pour conséquence profonde, non seulement de modifier l'édifice cristallin (et a fortiori les zones amorphes), mais de communiquer à l'ensemble du polymère certaines propriétés plastiques que l'on peut attribuer en première approximation à une possibilité de glissement des macromolécules les unes le long des autres sous l'action d'une contrainte extérieure. Le gonflement ainsi obtenu s'identifie alors avec une *gélatinisation*, une *coacervation* ou même une *dispersion* et, dans ce dernier cas, les molécules acquièrent une individualité totale sous l'action d'un solvant. Nous verrons cependant que certaines molécules actives de petites dimensions peuvent causer un gonflement de nature intraréticulaire sans modifier sensiblement la structure macromoléculaire.

3° Il est enfin permis de faire entrer dans la catégorie des gonflements, les changements de structure obtenus en modifiant les conditions de « recristallisation » du polymère dont les molécules supposées dispersées, reconstituent un réseau différent du réseau initial comme dans le cas des phénomènes de *plastification* et d'*inclusions*.

III. — DÉFINITION DES RÉACTIONS DE SOLVATATION

L'activité des molécules susceptibles de créer une action de dispersion quelconque est reliée à leurs caractères chimiques ou à l'établissement de forces d'attraction qui favorisent la migration des molécules de l'agent de gonflement dans le réseau polymérisé.

La chimie organique offre de nombreux exemples de composés d'addition réalisés entre des composés de nature quelconque. Les hauts polymères ne présentent aucune exception à ces *réactions* dites de *solvatation* que l'on peut définir comme la « manifestation, entre deux molécules, d'une interaction d'intensité suffisante pour que l'ensemble des deux composés réponde à la formule d'un composé défini dans un certain domaine de stabilité ». Dans le cas des composés macromoléculaires, cette définition s'applique à deux possibilités de solvatations :

a) Interactions du type *polymère-polymère*, développées entre les macromolécules elles-mêmes.

b) Interactions du type *polymère-solvant*, responsables des différents modes de gonflement envisagés plus haut.

La présente étude vise à relier quelques états physicochimiques caractéristiques de dérivés polymérisés du type cellulosique aux réactions de solvatation que l'on peut constater en présence d'agents de gonflement ou de dispersion.

IV. — PROCÉDÉS D'ÉTUDES ANTÉRIEUREMENT UTILISÉS

Les réactions d'addition des polymères cellulosiques ont suscité un grand nombre de recherches que l'on peut classer approximativement en trois catégories, suivant les méthodes d'investigation :

A. — Méthodes analytiques

La fixation d'un composé par le dérivé cellulosique est déterminée par un procédé analytique direct.

1° *Absorption d'un seul constituant.*

Les affinités d'un composé chimique quelconque (liquide ou gazeux) pour le dérivé cellulosique sous forme solide (fibres, films, masses plastiques, etc.) sont mesurées directement, après avoir laissé l'équilibre s'établir entre les deux phases en présence.

Nous citerons, par exemple, les déterminations de la fixation de l'eau sur différents composés cellulosiques, effectuées par Sheppard et Newsome (5), Demougin (6), ou l'étude des actions de différents agents de gonflement ou gélatinisants par Bain, Bark et Good (7), Jenkins, Bennet et Rubinstein (8).

2° *Absorption d'un système de deux constituants.*

Le polymère cellulosique est soumis à l'action d'un composé actif lui-même dissous dans un solvant qui peut avoir, vis-à-vis du polymère,

une réactivité plus ou moins profonde. Ce procédé analytique a été appliqué, à quelques variantes près, par Knoevenagel (9), Desmaroux (10), Mardles (11), Hess, Tomonari et Trogus (12), Wilson et Miles (13), Meunier (14), ainsi que par Desmaroux, Petitpas, Mathieu et Vandoni (15).

Une étude parallèle peut être réalisée lorsque le constituant à étudier est dissous dans un solvant convenable et possède une tension de vapeur suffisante pour agir sous cette forme sur le dérivé cellulosique. Il apparaît dans ce cas que si le solvant auxiliaire est doué d'une tension de vapeur non négligeable, il exerce à son tour une certaine influence sur le gonflement du haut polymère. Ces mesures en phase vapeur constituent une partie des travaux de Desmaroux et Petitpas (16) concernant la gélatinisation des nitrates de cellulose par des agents à fonctions cétoniques ou des esters d'alcoyle.

Corrélativement, les changements de structures consécutifs au gonflement du composé cellulosique sont décelés par l'examen des diagrammes de diffraction X (Hess (17), Trillat (18), Mathieu (19)) ou par des variations des propriétés anisotropiques du haut polymère au cours de la combinaison d'absorption (Katz (20), Derksen et Hess (20), Dobry et Duclaux (21), Perrier et Mathieu (22), Kratky et Saïto (23).

B. — Mesures en relation avec les variations d'énergie libre

Ces mesures se rattachent plus ou moins directement à des variations d'énergie libre d'un système polymérisé sous l'influence d'un phénomène de dispersion. L'énergie libre est définie par la formule de Gibbs :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

dans laquelle :

ΔH changements entalpiques au cours du gonflement,
ΔS variations entropiques du système colloïdal.

Les théories thermodynamiques développées simultanément par Meyer (24), Schultz (25), Huggins (26), Flory (27), Doty (28) et Gee (29), permettent d'atteindre les variations d'énergie libre d'un composé macromoléculaire par des procédés osmométriques et viscosimétriques ainsi que par des déterminations de poids moléculaires moyens. Les écarts apportés au cours de la dispersion aux valeurs de l'énergie libre peuvent être reliés en particulier à l'influence des milieux de dispersion sur les viscosités des solutions, cette influence nécessitant la définition d'une viscosité spécifique indépendante du solvant (Duclaux), ou sur les valeurs des pressions osmotiques pour

des concentrations décroissantes (Dobry). Ce point de vue thermodynamique a été envisagé par Frith et Tucket (30), Boissonnas et Meyer (31), Hagger et van der Wick (32) pour discuter les interactions entre les polymères cellulosiques et certains solvants ou plastifiants.

Le terme ΔH figurant dans l'expression de Gibbs traduit les phénomènes calorifiques observables au cours du gonflement. On sait en effet que toute association moléculaire correspond à une certaine énergie de cohésion, la formation d'un complexe étant accompagnée d'un phénomène thermique négatif (dégagement de chaleur $\Delta H < 0$), sa destruction étant conditionnée au contraire par une absorption de chaleur ($\Delta H > 0$) qui correspond à une énergie suffisante pour permettre la dissociation des deux molécules en présence. Le gonflement d'un haut polymère sous l'action d'un agent de solvatation sera donc caractérisé par deux phénomènes calorifiques simultanés :

α) un effet thermique négatif, dû à la formation d'un solvate type polymère-solvant ;

β) un effet thermique positif, dû à une augmentation entropique du système colloïdal par dispersion des macromolécules dans le solvant (désassociation du solvate type polymère-polymère).

Les effets thermiques dégagés au cours de la dispersion de la cellulose ou de ses dérivés ont été suivis par de nombreux chercheurs parmi lesquels il faut citer Knoevenagel (33), Sheppard et Newsome (34), Liepatow et Preobrasenskaja (35), Nakashima et Saito (36), Papkov et Kargin (37), Okatov (38), Tager et Kargin (39), Kunze (40), Assaf, Haas et Purves (41) et en particulier Calvet (42) qui s'est attaché à mettre en évidence la formation des composés d'addition au cours des phénomènes de gonflement du nitrate de cellulose.

C. — Mesures en relation avec les phénomènes de polarisation

Dans un grand nombre d'exemples expérimentaux on peut constater que des groupements atomiques « ou groupes polaires » sont responsables des interactions entre les molécules en présence. Ces groupes polaires sont doués d'un certain moment que l'on peut en général déterminer par des mesures de constantes diélectriques. Certains auteurs (Moll (43), Sakurada et Lee (44), Takei et Erbring (45)) ont tenté de rattacher directement les actions de gonflements produits par des solvants des dérivés cellulosiques aux constantes diélectriques des milieux, mais la complexité des phénomènes ne permet pas de dégager de relation parfaitement définie.

Si l'on admet, par contre, que les polarités portées par le haut polymère sont sensibles aux actions de solvatation, cette atténuation affectera d'une manière profonde certaines propriétés en relation avec les

possibilités de réassociation du haut polymère sous l'action des forces intermacromoléculaires. A ces propriétés se rattachent les modifications des qualités mé aniques du haut polymère solvaté ou les valeurs des viscosités de ses solutions dans des milieux de dispersion convenables.

Les constantes dynamométriques du haut polymère à l'état fibreux ou pelliculaire sont diminuées progressivement par fixation directe d'un composé d'absorption (Reinhardt et Kline (46), Bleitzinger et Aiken (47), Delmonte (48), Mathieu (49)) ou après plastification, le plastifiant restant incorporé entre les macromolécules préalablement dispersées. Suivant ce point de vue, de nombreux auteurs relient les caractéristiques mécaniques des films ou des masses cellulosiques aux interactions temporaires de la part d'un solvant ou aux changements des propriétés polaires du haut polymère plastifié (Clément et Rivière (50), Mac Nally et Sheppard (51), Heymans et Galingaert (52), Ishii (53), Renard (54), Ivanowa (55), Ott (56), Jones (57), Gloor (58), Fordyce (59), etc.).

Enfin, les travaux de Mardles (60) ont ouvert la voie à d'innombrables études qui révèlent un rapport évident entre les viscosités des solutions cellulosiques et les affinités des solvants ou des mélanges solvants pour les groupes polaires des dérivés envisagés. Quelques auteurs s'efforcent même d'attribuer directement certaines anomalies de viscosité, non pas à une simple conséquence d'une interaction entre les molécules polydispersées mais à une augmentation de l'encombrement stérique de la molécule du haut polymère recouvert d'une couche de solvatation (Steurer (61), Takei (62), Drinberg (63)). Cette hypothèse a d'ailleurs été contestée (Dobry (64), Duclaux (65)).

D. — Méthode des restes

Méthode des restes. — Parmi les procédés qui permettent d'établir la formule d'un composé d'addition, figure une méthode analytique particulière qui présente une grande analogie avec la méthode « des restes », conçue par Schreinemakers pour étudier certains complexes minéraux.

Dans un travail antérieur, G. Champetier (4) a remarqué que dans l'étude des combinaisons d'addition formées entre un colloïde organique et un composé quelconque, le complexe colloïdal ne peut être isolé physiquement du liquide réagissant car tout phénomène d'absorption correspond à deux termes :

a) une *absorption physique* traduisant un gonflement qui obéit à des forces de capillarité ;

b) éventuellement une absorption physicochimique assimilable à une *solvatation* stable du colloïde par le liquide de gonflement.

Ce dernier type d'absorption est assez comparable à l'hydratation d'un cristalloïde dans tous les cas où l'on ne peut analyser le complexe débarrassé du liquide d'imbibition. La méthode des restes présente

le double avantage de déceler l'établissement d'une solvatation et de donner la composition du solvate obtenu en faisant abstraction de l'absorption physique coexistante.

L'application de ce procédé à l'étude des dérivés cellulosiques fut ébauchée par Vieweg mais fut explicitée et très perfectionnée par G. Champetier (4), ce qui lui a permis de suivre avec précision les réactions d'hydratation et de mercerisation de la cellulose par la soude ou les acides. Des travaux déjà plus récents (Tankard (66), L. Clément (67)) prouvent l'intérêt de ce mode d'investigation pour l'étude de l'hydratation ou de la gélatinisation de certains dérivés cellulosiques.

1° *Principe de la méthode.*

Envisageons un système à trois constituants formé par un colloïde organique et un mélange de deux composés A et B. Ce système peut être défini et représenté analytiquement par un point repéré par rapport à deux axes de coordonnées :

a) axe des abscisses : Rapports $\frac{\text{composé A}}{\text{polymère P}}$ (La composition étant pondérale ou moléculaire) ;

b) axe des ordonnées : Rapports $\frac{\text{composé B}}{\text{polymère P}}$.

Les deux concentrations sont rapportées à un même poids du colloïde et le mélange des deux constituants A et B, supposé homogène, est défini par une concentration $c = \frac{\text{composant A}}{\text{composant B}}$. Les compositions du colloïde plus ou moins gonflé par le mélange A-B seront caractérisées par différents points qui, par construction s'alignent sur une droite. Le premier de ces points figure la composition des trois phases mises en présence, le dernier correspond à la composition globale du complexe réalisé au cours du gonflement.

Trois possibilités analytiques peuvent se présenter :

a) *La droite passe par l'origine des coordonnées.* — Quelle que soit la quantité du mélange absorbé par le colloïde, sa concentration reste identique à celle du liquide de gonflement, ce qui indique qu'à cette concentration, le colloïde n'a aucune affinité chimique pour l'un ou l'autre des constituants A et B. Si cette inactivité persiste pour toutes les valeurs de concentrations (*c*), les composés A ou B ne peuvent être considérés comme des agents de solvatation (fig. 3, cas n° 1).

b) *La droite ne passe pas par l'origine*, ce qui traduit une modification sensible dans la composition du liquide absorbé après l'établissement de l'équilibre. L'un des constituants (A par exemple) a donc été fixé préférentiellement à B par le colloïde. Le point (A) de la droite extrapolée jusqu'à l'axe des abscises, représesnt le système binaire polymère-corps A, duquel on suppose le composé B entièrement

éliminé. Ce point ne peut être atteint expérimentalement puisqu'il y a toujours gonflement physique et par conséquent absorption d'une certaine proportion du mélange (A-B). Cette absorption se déduit de la connaissance de la pente de la droite du diagramme qui est elle-même déterminée par analyse du polymère à divers stades de gonflement.

Un raisonnement identique est valable en changeant les concentrations de départ (c), c'est-à-dire que chaque analyse expérimentale conduit à une série de points alignés pour lesquels on peut définir la

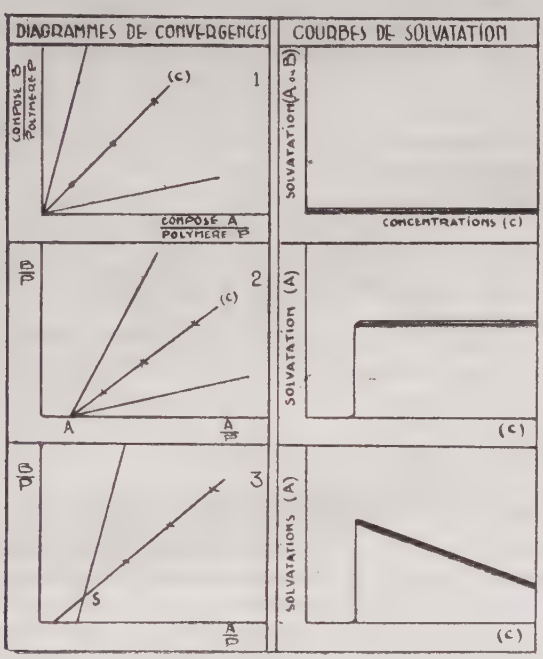


Fig. 3.

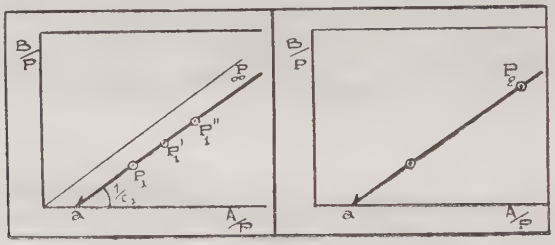
1. Aucune solvatation.
2. Solvate : Polymère P — Composé A.
3. Solvate : Polymère P — composé A et composé B.

valeur des fixations du composé A. Si cette immobilisation de A au sein des liquides d'imbibition reste constante dans un certain domaine de concentration, on peut prétendre, par définition, à l'existence d'une solvatation polymère-corps A, dans un rapport indiqué par l'abscisse (a) du point de convergence des droites ainsi tracées (fig. 3, cas 2).

Il peut arriver d'autre part que, suivant les proportions relatives des trois constituants, le diagramme révèle plusieurs zones de conver-

gence, signe de la formation de plusieurs composés définis entre le colloïde et l'un des composés actifs.

c) Si enfin il s'établit une réaction de solvatation du colloïde simultanément par les constituants A et B, les droites analytiques convergent en un point S situé hors des axes de coordonnées et dont la position donne la composition du complexe (polymère P-corps A-(*a*)-corps B-(*b*)). Dans cette dernière hypothèse, un transfert du système d'axes au point S ramène le problème au cas déjà discuté pour lequel le polymère, considéré cette fois comme solvaté par A et B suivant des proportions stœchiométriques (*a*) et (*b*), est en équilibre avec un mélange dont la concentration reste indépendante du degré de gonflement (fig. 3, cas 3).



Procédé 1. Procédé 2.

Fig. 4.

En pratique, la méthode offre deux modes d'application :

Procédé n° 1. — Si le polymère est mis en contact avec une quantité de liquide importante, la solvatation n'amène aucune variation de concentration. La seule connaissance d'un point d'analyse P_1 (correspondant à un certain état d'absorption) et de la concentration (c_1) du liquide d'imbibition, permet de tracer la droite de laquelle on déduit, par extrapolation, la solvatation apparente (*s*). Les différents points qui constituent cette droite s'alignent, en effet, avec le point à l'infini P_∞ relatif au polymère en présence avec un grand excès de liquide par rapport au liquide réellement absorbé (fig. 4). Il suffit donc d'analyser globalement le système à un point de gonflement quelconque et de tracer, par le point obtenu, une droite de pente $\frac{1}{c_1}$ qui définit une solvatation (*s*). La position de l'abscisse (*s*) est connue avec une plus grande précision si l'on élimine au maximum le gonflement physique et si ρ' on multiplie les analyses du polymère au cours de la réaction d'addition (points P'_1, P''_1, etc.).

Ce procédé général s'applique à condition de pouvoir donner analytiquement la composition du polymère en équilibre avec le mélange binaire.

Procédé n° 2. — L'absorption éventuelle d'un des constituants apporte des changements de concentration d'autant plus sensibles que la quantité de liquide de contact sera plus faible. La valeur de la solvatation réalisée pour une concentration donnée, sera à nouveau fixée à partir d'un point d'analyse quelconque puisque la droite cherchée passe par le point P_2 dont les coordonnées, à l'échelle du diagramme, expriment la composition des phases mises en présence.

Ce second procédé s'applique lorsque le colloïde ne se prête pas à une méthode d'analyse suffisamment précise. Les états d'équilibre sont alors déterminés indirectement par dosage du liquide ou d'une partie du liquide exsudé ou non absorbé. La précision des résultats n'est alors fonction que de la connaissance exacte des changements de concentration apportés par la solvatation. Ce procédé n'est pas incompatible avec celui qui a été précédemment décrit.

2° *Courbes de solvatation.*

Les diagrammes de convergence permettent de retrouver les courbes de solvatation que l'on a coutume de tracer pour exprimer la quantité d'un composant fixé par un haut polymère au sein d'une solution de concentration donnée.

Il suffit, en effet, de calculer la valeur de la solvatation observée en extrapolant chaque droite du diagramme jusqu'à l'axe de coordonnée et de lui faire correspondre la concentration du liquide en équilibre. On conçoit que dans ces conditions, un phénomène de solvatation se traduit par une absorption constante dans un certain domaine de concentration. Nous verrons en cours d'étude l'allure de la courbe de solvatation lorsque le complexe fait intervenir simultanément le colloïde et deux constituants.

3° *Domaines d'application de la méthode des restes.*

La méthode des restes offre un certain intérêt dans tous les cas où un haut polymère est, par un procédé quelconque, isolable d'une partie du liquide de gonflement à étudier. Les constituants en présence A et B peuvent être choisis parmi des composés dont les actions de dispersion sont très variables (A peut être un agent gonflant, un gélatinisant, un plastifiant et même un solvant, B étant lui-même un solvant de A, actif ou non, sur la substance polymérisée).

Les conditions analytiques sont remplies si le polymère possède une structure qui favorise des opérations d'exsudation quelconque lorsque

les molécules ne diffusent pas dans le mélange solvant sur lequel on suit les changements de composition. Une méthode basée sur une séparation par dialyse du polymère de sa solution n'est cependant pas exclue.

En résumé, la technique ainsi exposée vise à déterminer les états chimiques d'un haut polymère pour lequel différents états physiques sont obtenus en présence de composés mixtes dont les actions de gonflement sont une fonction de leur composition relative.

DEUXIÈME PARTIE

MÉCANISME DES RÉACTIONS DE SOLVATATION

CHAPITRE PREMIER

SOLVATATIONS N'AMENANT PAS DE GÉLATINISATION

Un grand nombre d'agents chimiques gonflent la cellulose ou ses dérivés sans produire la désorganisation intramoléculaire qui caractérise le phénomène de gélatinisation. Un exemple est donné par l'eau qui exerce une action de solvatation puisque différents travaux s'accordent pour reconnaître une hydratation de nature chimique suivant un taux de fixation variable avec la structure cellulosique étudiée.

G. Champetier (4) a ainsi observé deux composés d'addition avec la cellulose :

Cellulose naturelle hydratée, formule : $[_2C_6H_{10}O_5\text{-}H_2O]_n$
Cellulose mercerisée hydratée, formule : $[_1C_6H_{10}O_5\text{-}H_2O]_n$

Les diagrammes de rayons X de fibres de cellulose native (cellulose I) gonflées d'eau ne montrent que de très faibles changements de structure par rapport au diagramme de la cellulose sèche, ce qui n'est pas incompatible avec une possibilité de solvatation intraréticulaire en raison des petites dimensions des molécules d'eau qui possèdent des oxydriles OH assez actifs pour se lier aux oxhydriles alcooliques des chaînes cellulosiques.

Notons cependant que des modifications sensibles de structure ont été observées récemment par Hermans (68) au cours de l'hydratation de la cellulose mercerisée (cellulose II). Cette seconde structure, sans doute caractérisée par un degré d'association moins prononcé des chaînes cellulosiques, s'accorde avec une possibilité d'hydratation plus élevée.

Il semble, en tous cas, que le gonflement par l'eau n'affecte pas seulement les régions amorphes de la cellulose (ou la surface des micelles

cellulosiques) puisque le taux d'hydratation semble indépendant du degré de cristallinité (Tankard (66)) et que tous les oxhydriles de la cellulose sont affectés par la réaction (G. Champetier et Viallard (69)). Ce mécanisme de l'hydratation fait encore l'objet de discussions. En fait, la disposition relative des oxhydriles alcooliques dans le réseau cellulosique n'est qu'imparfaitement établie puisque différentes structures ont été proposées et caractérisent plusieurs sortes d'interactions entre les oxhydriles d'une même chaîne ou de deux chaînes parallèles (Haworth) (fig. 5). Ces coordinations intramoléculaires ont été vérifiées par des mesures spectrales dans l'infra-rouge par Ellis et Bath (2), certaines bandes d'absorption des oxhydriles primaires et secondaires étant normalement faibles ou même absentes. Dans ces conditions structurales, seuls les oxhydriles qui ne se saturent pas mutuellemen sont accessibles à l'hydratation, et ceci peut expliquer les taux de fixation observés.

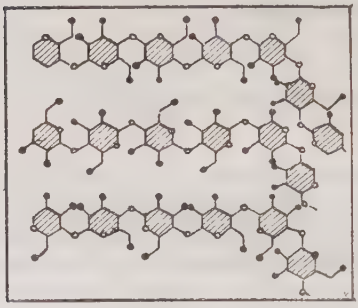
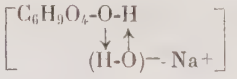
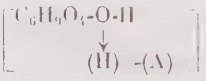


Fig. 5. — Différentes configurations de chaînes cellulosiques sans tension.

La mercerisation de la cellulose par des bains alcalins correspond également à une action de solvatation insuffisante pour supprimer la structure fibreuse du polymère. Les différentes combinaisons observées ne conduisent qu'à un changement de réseau cristallin et proviennent vraisemblablement d'une association entre les oxhydriles alcalins et les fonctions alcooliques des groupes celloglucoses.



Des réactions d'addition analogues ont été réalisées avec les acides dilués pour lesquels on suppose également une union entre les oxhydriles cellulosiques et les ions acides H^+ :



1° *Action de l'acide orthophosphorique sur la cellulose*

Dans une étude antérieure, G. Champetier (70) a montré que la cellulose se combine à l'acide phosphorique à raison d'une molécule d'acide pour trois groupements celloglucoses.

Nous avons repris ces travaux afin de les rattacher aux actions de certains esters phosphoriques vis-à-vis des dérivés de substitution de la cellulose.

Mode opératoire. — Les essais ont porté sur des échantillons de 10 g. de linters de cellulose sèche traités par des solutions d'acide orthophosphorique inférieures à 1 200 g./litre. Durée de gonflement : 15 heures à 18°-20° :

Les compositions analytiques des fibres gonflées et soumises à différents degrés de pressage à l'aide d'une forte presse à vis sont déterminées par dosage volumétrique à l'aide d'une solution de potasse normale.

Voici les résultats obtenus :

TABLEAU I

Essais	Linters — PO_4H_3 — H_2O							Solvatation moyenne 0,30 mol./C_6.
	Cellulose native		Molécules absorbées par C_6					
	Concentration PO_4H_3 gr/l.							
1	1 100	mol. PO_4H_3	11,21	3,52	2,56	2,31	solvatation par PO_4H_3	
		mol. H_2O	24,49	7,36	5,24	4,74	0,292 mol./C_6	
2	1 130	mol. PO_4H_3	11,55	6,47	2,79		0,320	
		mol. H_2O	23,30	12,59	5,09			
	Cellulose mercerisée (par action d'une solution de soude à 150 g./l.)							
3	1 000	mol. PO_4H_3	8,16	4,23	1,77	1,17		
		mol. H_2O	21,91	10,81	4,10	2,59	0,320	
4	1 230	mol. PO_4H_3	14,21	5,09	4,14			
		mol. H_2O	22,30	7,79	6,17		0,260	

Les diagrammes des restes (fig. 6) montrent que dans l'intervalle de concentration adoptée, *la cellulose fixe l'acide phosphorique suivant une proportion constante* (Le point de convergence des droites est localisé sur l'axe correspondant).

Ce composé d'addition répond effectivement à la formule :

$$1PO_4H_3 - 3C_6H_{10}O_5.$$

On remarque que la mercerisation ne semble pas modifier le taux de solvatation par l'acide phosphorique. Cette opération facilite cependant le gonflement des fibres cellulosiques puisque la gélatinisation est presque réalisée dans des solutions à 1 150 g./l.

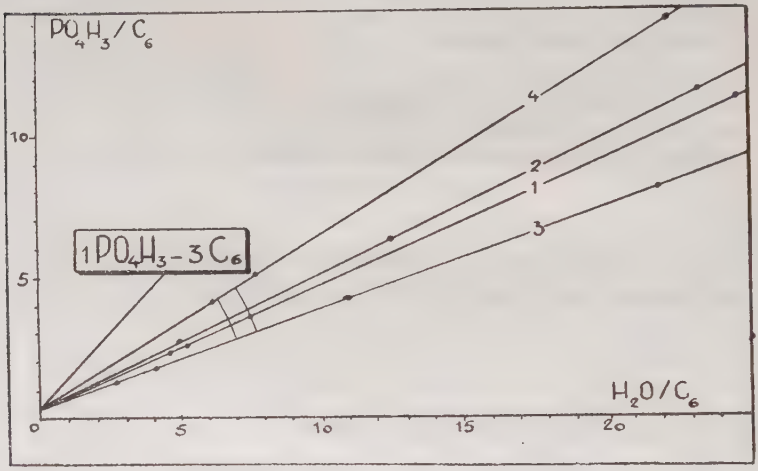


Fig. 6. — Fixation de l'acide phosphorique sur la cellulose.

Dans les deux cas, la méthode doit permettre de retrouver, pour des solutions acides très diluées, les taux d'hydratation de la cellulose antérieurement observés.

2° *Action de l'acide orthophosphorique sur le nitrate de cellulose.*

La même technique a été adoptée en utilisant différentes celluloses qui ont été nitrées à partir des linters précédemment étudiés (taux d'estérification : 12,15 - 13,36 - 13,53 de N_2).

Tableau II

Système : Nitrate de cellulose à 12,15 $N_2 - PO_4H_3 - H_2O$

Essais	Concentrations PO_4H_3 gr/l.		Molécules absorbées par C_6				Solvatation par H_2O	Solvatation moyenne 0,61 mol./C_6
1	576	mol. PO_4O_3	3,70	1,09	0,98		0,71	
		mol. H_2O	24,37	11,79	6,65			
2	970	mol. PO_4H_3	5,96	4,89	1,99	1,46	0,59	
		mol. H_2O	17,23	14,15	6,23	4,57		
3	1 020	mol. PO_4H_3	5,33	4,19	2,34	2,10	0,68	
		mol. H_2O	14,36	11,73	6,85	6,07		
4	1 059	mol. PO_4H_3	5,29	4,68	3,12	2,67	0,56	
		mol. H_2O	13,00	11,84	7,96	7,10		
5	1 140	mol. PO_4H_3	11,62	8,43	4,58	3,64	0,55	
		mol. H_2O	23,10	16,75	9,15	7,61		
6	1 178	mol. PO_4H_3	7,87	5,22	3,14		0,64	
		mol. H_2O	14,30	9,70	6,13			
7	1 215	mol. PO_4H_2	12,39	4,17	2,38	2,33	0,64	
		mol. H_2O	20,94	7,45	4,55	4,43		
8	1 330	mol. PO_4H_3	7,39	6,47	3,36		0,47	
		mol. H_2O	10,04	8,56	4,90			
9	1 345	mol. PO_4H_3	13,74	9,33	6,02	5,64	0,24	
		mol. H_2O	16,92	11,49	7,60	7,06		

Des concentrations en acide phosphorique supérieures à 1 400 g./l. n'ont pu être employées car le gonflement s'accompagne d'une hydrolyse importante qui risque de conduire à des résultats aberrants. Pour la même raison, les durées de gonflement ont été limitées à 8 heures environ.

Voici les caractéristiques des différents systèmes nitrate de cellulose — acide phosphorique — eau et les graphiques de convergences correspondants (tableaux II, III, IV, V, fig. 7, 8, 9, 10).

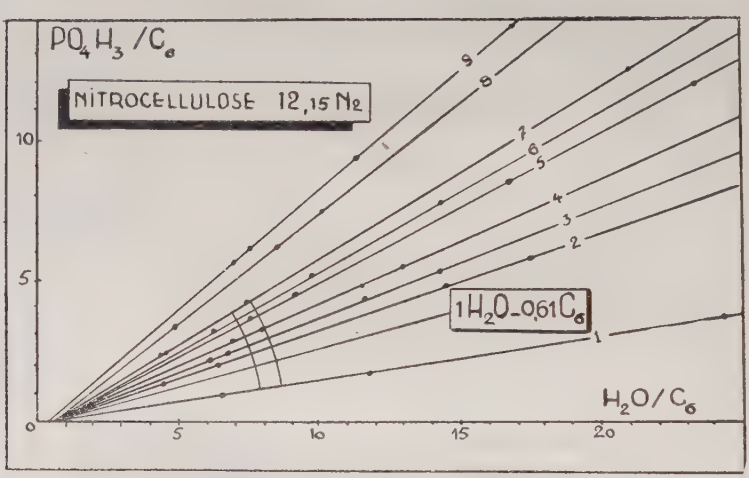


Fig. 7. — Hydratation de la nitrocellulose.

TABLEAU III

Système : Nitrate de cellulose 13,36 N_2 — PO_4H_3 — H_2O

Essais	Concentrations PO_4H_3 gr/l.		Molécules absorbées par C_6				Solvatation par H_2O	Solvatation moy. 0,24 mol./C_6
1	630	mol. PO_4H_3	4,68	3,46	2,30	1,53	0,20	
		mol. H_2O	24,90	18,58	12,12	8,39		
2	1 135	mol. PO_4H_3	8,80	6,84	5,59	4,42	0,27	
		mol. H_2O	18,39	14,55	11,61	9,24		
3	1 322	mol. PO_4H_3	12,35	10,18	6,29		0,17	
		mol. H_2O	16,33	13,49	8,45			

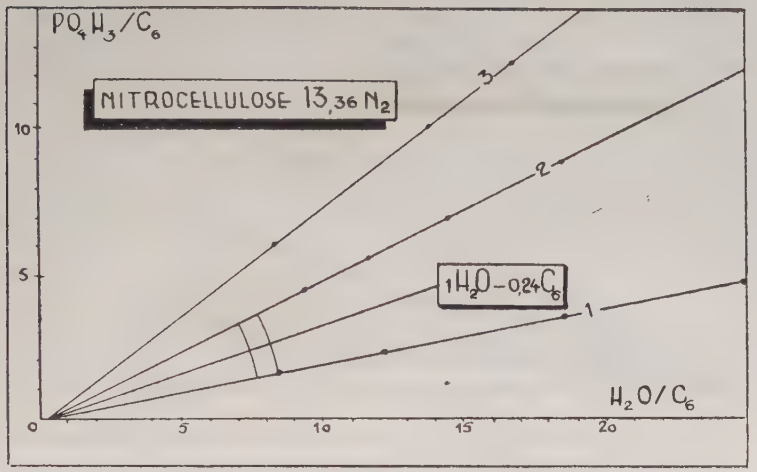


Fig. 8. — Hydratation de la nitrocellulose.

TABLEAU IV

Système : Nitrate de cellulose 13,53 N_2 — PO_4H_3 — H_2O

Essais	Concentrations PO_4H_3 gr/l.		Molécules absorbées par C_6				Solvatation moy. # o par C_6
1	549	mol. PO_4H_3	2,10	1,59	1,08	1,06	
		mol. H_2O	21,55	15,19	11,15	10,99	
2	850	mol. PO_4H_3	7,36	2,08	1,84		
		mol. H_2O	24,18	6,75	6,04		
3	1 050	mol. PO_4H_3	9,60	5,09	2,61	2,41	
		mol. H_2O	19,05	10,26	5,34	4,96	
4	1 220	mol. PO_4H_3	6,25	4,29	2,94	2,79	
		mol. H_2O	11,25	7,67	5,50	5,02	

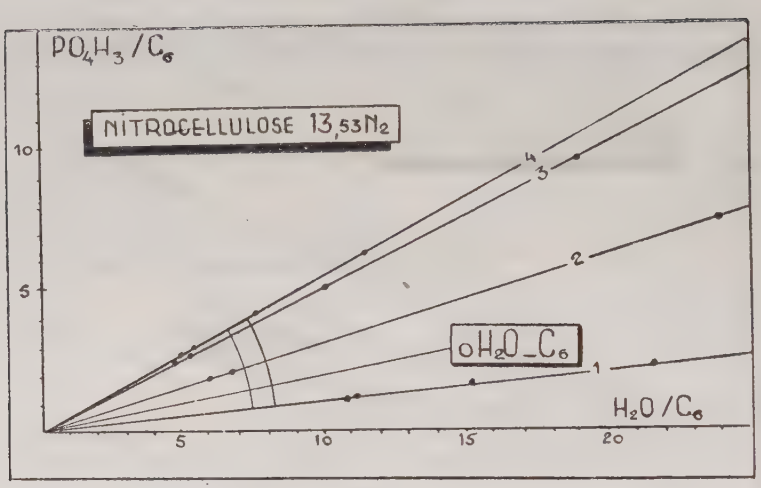


Fig. 9.

Conclusions.

A) Pour des concentrations inférieures à 1 300 g./l., le nitrate de cellulose ne forme pas de composés d'addition avec l'acide ortho-phosphorique. Par contre, l'eau du système PO_4H_3-H_2O se fixe sur l'ester cellulosique et donne lieu à un solvate parfaitement défini dans un domaine assez vaste de concentration (inf. à 1 200 g./l.). Cette hydratation chimique du nitrate de cellulose est identifiable sur les trois esters à taux d'azote différents. Il est remarquable, en effet, que le taux de solvatation soit, aux erreurs expérimentales près, proportionnel au nombre d'hydroxyles non estérifiés de l'ester cellulosique (fig. 10). Le dérivé voisin du trinitrate de cellulose ne semble donner lieu à aucune hydratation, mais l'eau se fixe par contre sur un ester moins nitré à raison d'*une molécule par groupe alcoolique libre :*

1 molécule d'eau — OH non estérifié du nitrate de cellulose.

Tableau V

Ester cellulosique	OH libres/C_6	Taux de solvatation moyen observé par C_6
12,15 N_2	0,64	0,61
13,36	0,28	0,21
13,53	0,14	0

Ce résultat doit pouvoir être retrouvé en adoptant un autre système ternaire, car l'acide phosphorique ne sert qu'à véhiculer l'eau de solvatation (pour les concentrations adoptées du moins).

Cette hydratation du type HOH-OH-R est due vraisemblablement à une union du type « hydrogène », grâce à une accessibilité des oxhydriles, conséquence de la réaction de nitration qui a eu pour effet de « débloquer » la majorité des liaisons internes entre les groupes alcooliques, ce qui permet aux polarités de ces fonctions de se manifester en présence des oxhydriles d'une molécule telle que l'eau. Les distances entre les chaînes nitrées sont suffisantes pour rendre

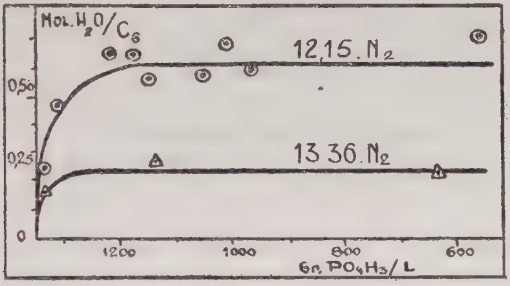


Fig. 10. — Fixation de l'eau sur le nitrocellulose.

inopérantes les interactions entre les oxhydriles alcooliques de deux chaînes voisines et pour admettre une libre pénétration des molécules d'eau.

Les résultats obtenus confirment la règle empirique de Will relative à l'hydratation des nitrates cellulosiques et suivant laquelle la somme du taux d'azote et du taux d'absorption de l'eau reste constante. Ils s'accordent également avec les travaux de Sheppard (5) et Demougin (6) sur ce même sujet.

B) Au contraire de l'acétylcellulose pour lequel les groupements acétiques sont également susceptibles de s'hydrater à raison d'une molécule d'eau environ par groupe $CH_3CO_6^-$ (Tankard (66)), les groupements nitriques-O-NO_2 ne semblent pas doués de propriétés hydrophiles suffisamment marquées pour provoquer une attraction stable des molécules d'eau. Cette distinction de polarité se manifeste d'ailleurs sur les films d'acétylcellulose qui sont, en général, plus sensibles à l'eau que les films nitrocellulosiques. L'hydratation de l'acétylcellulose serait réalisée, non seulement par l'intermédiaire des groupements acétylés, mais simultanément par les oxhydriles non estérifiés suivant un processus analogue à celui que nous avons décrit. Lorsque chaque chaînon C_6 porte en moyenne un seul oxhydrile acétylé, la sensibilité à l'eau est maximum et peut amener une véritable dissolution (For-

dyce (71)). L'action de gonflement par l'eau est donc à nouveau reliée au nombre d'oxhydriles alcooliques libérés par une estérification progressive mais dans ce cas particulier, le triester conserve une affinité chimique pour les molécules d'eau.

Pour les esters cellulosiques (méthylcellulose par exemple), il a été montré que les groupements éthers peuvent former un composé d'addition avec l'eau au même titre que les fonctions alcooliques (Tankard (66), Frey (72), Staudinger (73)). L'instabilité relative de ces solvates vis-à-vis de l'association intramoléculaire des chaînes cellulosiques conditionnerait l'influence de la température sur la solubilité dans l'eau de ces dérivés.

CHAPITRE II

SOLVATATIONS AMENANT UN PHÉNOMÈNE DE GÉLATINISATION

Les esters cellulosiques, et en particulier l'acétylcellulose, présentent de nombreux exemples de gélatinisation pour lesquels le polymère fortement gonflé reste en équilibre avec une partie du liquide de gonflement (classe des gélatinisants directs).

La méthode des restes offre à nouveau un moyen d'aborder les interactions mises en jeu dans ce phénomène de gonflement à condition de choisir un système à trois constituants (y compris le polymère).

a) Le premier constituant a été choisi parmi plusieurs hydrocarbures chlorés (chlorure de méthylène, chloroforme, tétrachloréthane, dichloréthane) qui, aux températures ordinaires, gélatinisent directement l'acétylcellulose secondaire. Par opposition, nous avons également employé le tétrachlorure de carbone qui est un non-solvant de l'acétylcellulose.

b) Le phosphate triphénylique a été adopté comme second constituant pour suivre dans une étude parallèle ses possibilités de solvatation vis-à-vis de cet ester cellulosique. Cette action sera discutée dans une autre partie de cet exposé.

Mode opératoire. — Les essais ont porté sur des échantillons de 4 gr. d'acétylcellulose à 54,5 o/o de CH_3CO_2H, lequel se gélatinise dans les quatre hydrocarbures envisagés sans solubilité appréciable (0,050 mgr. au maximum).

Durée de gonflement : 8 jours à la température de 20°.

L'analyse de l'ester cellulosique gélatinisé n'est pas réalisable directement en évaporant par exemple le gélatinisant à cause des rétentions importantes (2 à 3 o/o) de celui-ci dans la masse cellulosique gonflée. Les absorptions sont donc déduites indirectement des modifications de

concentration du mélange de gonflement (par simple gravimétrie ou par une méthode densimétrique dans le cas du tétrachloréthane). Chaque droite du diagramme des restes n'est donc définie que par la connaissance de deux points (procédé n° 2).

TABLEAU VI

Systèmes ACÉTYLCELLULOSE à 54,50 o/o de CH_3CO_2H. Température 20°. PHOSPHATE TRIPHÉNYLIQUE $OP(OC_6H_5)_3$. CARBURE CHLORÉ.

Essais	Liquide de gonflement			Liquide absorbé		Solvatation
	Carbure mol./C_6	$PO_4C_{18}H_{15}$ mol./C_6	Concentration initiale o/o en poids	Carbure mol./C_6	$PO_4C_{18}H_{15}$ mol./C_6	Par le carbure chloré mol./C_6
	I. — *Chlorure de méthylène.*					
1	31,21	0,202	2,48	22,95	0,139	5,62
2	57,60	1,172	3,25	28,82	0,218	5,54
3	41,49	0,404	3,62	29,41	0,255	5,61
4	41,75	0,606	5,56	27,40	0,365	5,43
5	41,50	1,015	9,32	27,99	0,640	4,92
6	40,02	1,413	13,55	21,48	0,677	4,46
7	34,55	1,413	15,70	24,03	0,936	3,63
8	26,59	1,212	17,46	19,95	0,869	3,41
9	26,28	1,616	22,89	16,19	0,939	2,32
10	40,80	3,025	28,50	14,06	0,867	2,93
11	34,60	3,230	35,82	13,04	1,029	2,98
12	34,59	4,040	44,15	9,88	0,910	2,66
13	29,15	5,045	68,50	19,61	3,261	1,52
	II. — *Chloroforme.*					
1	36,21	0,242	1,72	20,72	0,120	4,32
2	24,21	0,202	2,28	17,98	0,143	3,82
3	28,65	0,325	2,88	17,92	0,177	3,64
4	33,19	0,504	4,15	19,61	0,268	4,27
5	33,01	0,687	5,24	20,53	0,364	3,86
6	32,61	1,008	8,43	15,20	0,404	3,52
7	33,00	1,212	10,12	17,15	0,567	3,11
8	32,62	2,020	16,88	11,29	0,557	3,11
9	16,26	1,212	20,54	8,23	0,519	2,33
10	28,00	2,424	23,59	11,84	0,892	2,34
11	28,42	2,621	25,20	9,70	0,722	2,59
12	27,90	2,621	25,65	12,28	1,021	2,62
13	16,21	2,221	36,80	13,41	1,782	2,15
14	32,40	5,020	42,48	16,78	2,452	1,77

B) Les réactions de gonflement par les autres hydrocarbures chlorés s'accompagnent, par contre, d'une modification de concentration dans le sens d'une fixation préférentielle de gélatinisant aux dépens du phosphate triphénylique. Les diagrammes accusent en effet un déplа-

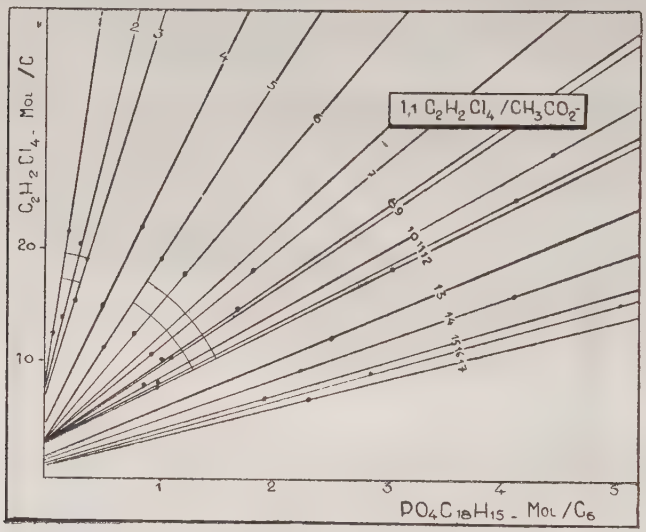


Fig. 13.

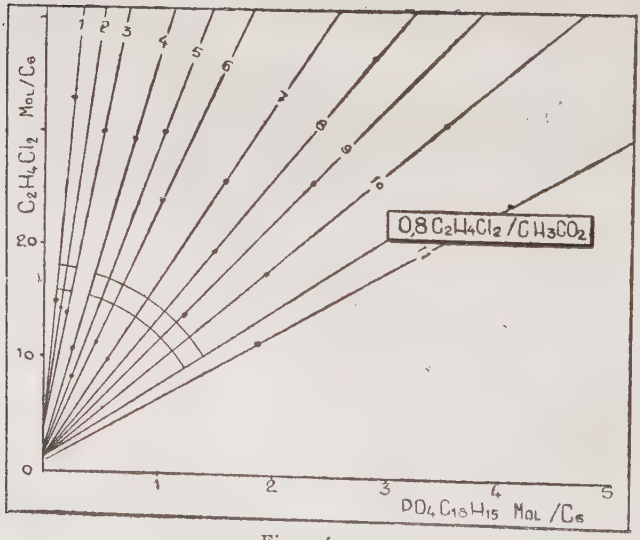


Fig. 14.

cement général des droites vers l'axe des ordonnées correspondant, ce qui fait apparaître deux systèmes assez nets de convergence qui caractérisent deux possibilités de solvatation par chacun des gélatinisants utilisés (tableau VI). (fig. 11, 12, 13, 14).

Corrélativement, ces deux réactions sont identifiables sur les courbes de solvatation par la présence de deux paliers qui restent horizontaux dans les domaines de stabilité des complexes observés (fig. 15).

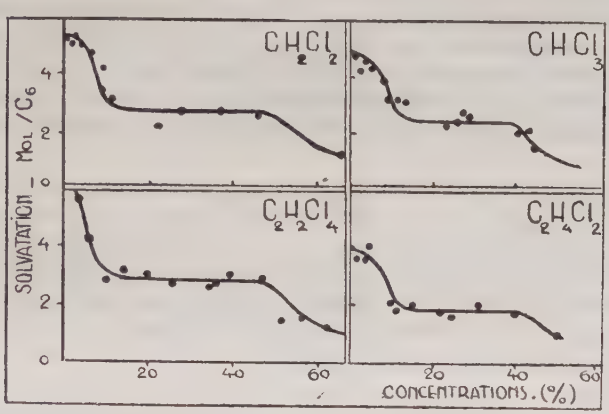


Fig. 15. — Courbes de solvatation par des gélatinisants chlorés.

α) *Solvate polymère-carbure chloré* (I). — Une première convergence se manifeste dès que le seuil de gélatinisation de l'acétylcellulose est atteint. Elle traduit, aux erreurs expérimentales près, une solvatation constante du polymère par le gélatinisant, dans un domaine assez étendu de concentration (15 à 40 o/o) (tableau VII).

TABLEAU VII

Carbure chloré	Formule	Solvatation moyenne	
		Mol./C_6	Mol./groupe CH_3CO_2
Tétrachlorure de carbone .	CCl_4	0	0
Chlorure de méthylène . .	CH_2Cl_2	2,8	1,2
Chloroforme	$CHCl_3$	2,4	1,0
Tétrachloréthane	$C_2H_2Cl_4$	2,8	1,1
Dichloréthane	$C_2H_4Cl_2$	2,0	0,8

Tableau VI *(suite)*

Systèmes Acétyl-cellulose à 54,50 o/o de CH_3CO_2H. Température 20°. Phosphate triphénylique $OP(OC_6H_5)_3$. Carbure chloré.

Essais	Liquide de gonflement			Liquide absorbé		Solvatation
	Carbure mol./C_6	$PO_4C_{18}H_{15}$ mol./C_6	Concentration initiale o/o en poids	Carbure mol./C_6	$PO_4C_{18}H_{15}$ mol./C_6	Par le carbure chloré mol./C_6
III. — *Tétrachloréthane.*						
1	21,39	0,202	1,83	12,96	0,081	8,07
2	20,38	0,330	3,14	14,65	0,188	6,97
3	19,96	0,404	3,95	15,78	0,288	5,49
4	21,83	0,808	7,15	15,59	0,522	4,19
5	19,31	1,008	10,12	11,57	0,535	2,81
6	17,36	1,212	13,51	12,63	0,813	3,13
7	18,51	1,818	19,00	10,75	0,942	3,03
8	14,82	1,616	21,08	10,33	1,002	2,98
9	14,05	1,616	21,39	10,48	1,021	2,82
10	28,72	4,443	30,00	7,32	0,808	2,53
11	24,83	4,040	31,42	7,76	0,990	2,52
12	18,58	3,023	31,60	7,64	0,904	2,82
13	26,68	6,060	43,90	12,08	2,541	1,31
14	16,08	4,040	48,65	9,69	2,268	1,43
15	18,54	6,060	63,20	6,94	1,975	1,28
16	18,53	6,060	63,22	9,05	2,762	1,07
17	13,78	5,020	70,98	7,27	2,461	1,06
IV. — *Dichloréthane.*						
1	32,70	0,202	2,03	14,92	0,080	3,36
2	38,61	0,504	4,29	13,89	0,153	3,49
3	29,90	0,504	5,33	13,24	0,182	3,86
4	29,53	0,808	8,12	10,51	0,248	2,13
5	30,19	1,008	11,63	7,82	0,221	1,88
6	24,40	1,008	13,62	11,12	0,415	1,92
7	26,21	1,616	20,22	9,88	0,532	1,68
8	36,90	2,823	25,18	19,59	1,436	1,72
9	26,08	2,420	30,61	14,28	1,239	1,89
10	31,49	3,640	38,23	17,77	1,970	1,77
11	24,62	4,035	53,85	11,76	1,818	0,96

1° *Résultats expérimentaux.*

A) Le système faisant intervenir le *tétrachlorure de carbone* ne conduit à aucune solvatation mesurable par ce composé. Les compositions du liquide d'imbibition de la phase fibreuse et du liquide de gonflement restent les mêmes aux erreurs expérimentales près.

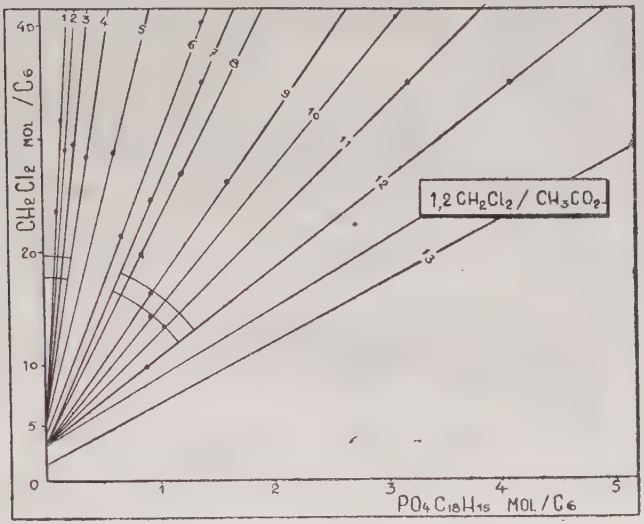


Fig. 11.

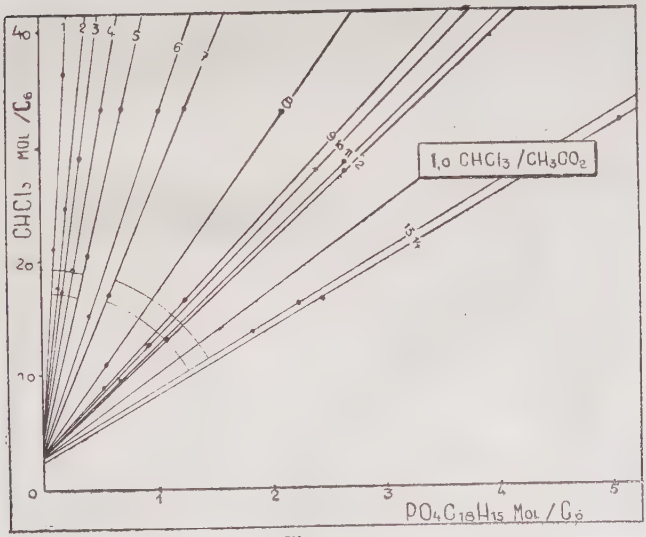


Fig. 12.

β) *Solvate polymère-carbure chloré* (II). — Dans des solutions très concentrées ou en présence de gélatinisant presque pur, la méthode graphique prévoit l'existence de nouveaux composés d'addition entre l'acétylcellulose et les hydrocarbures chlorés, mais dans des proportions moins définissables, car la méthode d'analyse devient très imprécise lorsqu'il faut doser une très faible quantité de diluant dans un excès de gélatinisant. Les solvatations moyennes observées dans ces conditions sont comprises entre *trois et sept molécules de gélatinisant chloré par groupement* C_6 (soit deux à trois molécules par reste acétique). La formation de ces composés en présence de gélatinisant pur est à rapprocher du taux de fixation de l'acétone sur la nitrocellulose mis en évidence par Calvet (42) (six molécules par groupe C_6 alors que la gélatinisation résulte d'une solvatation d'une molécule par groupe NO_3).

C) *Le phosphate triphénylique* se comporte comme un diluant inerte et n'entre pas dans la composition du complexe réalisé en présence d'un gélatinisant chloré. Même aux concentrations élevées, limitées par la solubilité du phosphate triphénylique dans l'hydrocarbure, aucun gonflement imputable à ce composé ne peut être observé, les absorptions restant en faveur des gélatinisants seulement.

Les gonflements effectués en présence de *tétrachlorure de carbone*, qui n'est pas lui-même un agent de solvatation, ne révèlent également aucune interaction entre l'ester phosphorique et l'ester cellulosique.

Des résultats aussi négatifs ont été enregistrés en utilisant des liquides ayant des activités variables tels que le *méthanol*, le *benzène*, *toluène* et *xylène* (Champetier et Clément (74)). Dans de telles conditions expérimentales, le phosphate triphénylique ne semble pouvoir exercer une action de solvatation sur l'acétylcellulose.

2° *Mécanisme de la gélatinisation de l'acétylcellulose.*

Ces premiers résultats permettent d'interpréter le mécanisme de la gélatinisation d'après les phénomènes de solvatation observés :

a) L'acétate de cellulose gélatinisé dans un carbure chloré pur peut être considéré comme un composé chimiquement défini du type polymère-gélatinisant. Toutefois, il est probable que le composé d'addition reste en équilibre avec un excès notable de gélatinisant qui gonfle l'ester cellulosique. La totalité de la masse cellulosique gélatinisée est donc assimilable à une *solution solide* du complexe polymère-gélatinisant dans un certain excès de gélatinisant ;

b) Dès que le mélange dispersif est assez concentré en hydrocarbure chloré pour amener la gélatinisation, ce dernier se fixe sur l'acétyl-

cellulose suivant un rapport stœchiométrique assez bien défini et voisin de :

Une molécule du gélatinisant par groupe acétique.

Le taux de solvatation est légèrement inférieur pour le *dichloréthane* (3 mol./$4CH_3CO_2$) qui, malgré une constitution chimique assez analogue à celle des autres composés n'exerce pas un pouvoir dispersif aussi élevé. Les résultats pour ce composé restent cependant assez indépendants du degré de gonflement que l'on peut modifier par élévation de température ou augmentation du taux d'acétylation. Voici les moyennes des taux de solvatation observés, suivant le même procédé expérimental, pour des intervalles de concentrations correspondant apparemment à une zone de convergence sur les diagrammes.

TABLEAU VIII

Taux d'acétylation	Température	Solvatation moyenne observée	
		Mol. $C_2H_4Cl_2/C_6$	Mol. C_2H_4Cl/CH_3CO_2-
54,50 o/o CH_3CO_2H	20°	2,0	0,8
54,50 o/o CH_3CO_2H	65°	1,6	0,7
62,45 o/o CH_3CO_2H	20°	2,3	0,8

c) Quelques hypothèses peuvent être formulées quant au mode de fixation des molécules de gélatinisant chloré sur l'acétylcellulose.

Plusieurs remarques sont à considérer :

1° Le pouvoir solvant des carbures chlorés diminue lorsque la saturation en chlore augmente dans leur molécule (CCl_4, Cl_3-C-C-Cl_3, Cl_2-C = C-Cl_2 ne sont pas solvants de l'acétylcellulose secondaire).

D'autre part, le même nombre d'atomes de chlore sur une molécule peut conduire à des actions solvantes très différentes :

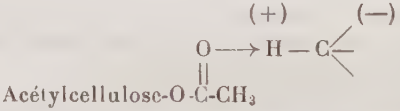
Carbure chloré	Formule	Action sur l'acétylcellulose secondaire
Tétrachlorure de carbone. . . .	CCl_4	Non solvant.
Tétrachloreréthane	$C_2H_2Cl_4$	Gélatinisant.
Trichlorométhane	$CHCl_3$	Gélatinisant.
Trichloréthylène.	C_2HCl_3	Non solvant.

Il semble donc que les réactions de solvatation ne sont pas réalisées par l'intermédiaire des seuls atomes de chlore. Les atomes d'hydrogène doivent également être responsables des actions observées ;

2° Pour un hydrocarbure donné ($CHCl_3$ par exemple), le dérivé cellulosique peut présenter toutes les possibilités de gonflement depuis l'état de gel agrégé (cas de la cellulose faiblement acétylée) jusqu'à la dispersion homogène. Entre ces deux états extrêmes se situe le phénomène de coacervation pour lequel la gélatinisation est poussée à la limite de la solubilité.

	Cellulose	Acétylcellulose		
Taux d'acétylation. .	0	56 o/o CH_3CO_2H		Triester.
Etat de gonflement en présence de $CHCl_3$.	Gel insoluble.	Gelée.	Coacervat.	Dispersion.
Etat physique . . .	Solide.	Solide.	Liquide.	Liquide.

Le nombre des groupements polaires $CH_3CO_2^-$ de l'acétylcellulose conditionne donc le degré de gonflement ou les réactions de solvatation correspondantes. Il est probable, d'autre part, que les réactions d'addition sont liées à la présence d'atomes d'hydrogène dans les molécules du gélatinisant. Les atomes de chlore confèrent une polarité positive suffisante aux atomes d'hydrogène voisins pour qu'ils puissent agir comme accepteurs dans une liaison qui concerne des atomes donneurs convenables portés par les groupes acétiques :



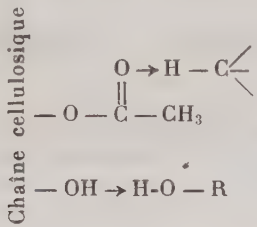
Des études spectrographiques dans l'infra-rouge confirmeront plus loin la probabilité d'une telle association moléculaire. Il ne faut pas conclure cependant que les oxhydriles cellulosiques n'entrent pas en réaction, car les taux de fixation observés ne sont pas rigoureusement stœchiométriques ; d'autre part, la solubilité des triesters cellulosiques (dans CH_2Cl_2 par exemple) semble décroître légèrement lorsque le taux d'acétylation devient maximum.

3° *Solubilité en présence d'alcool.*

Pour tous les acétylcelluloses, la solubilité dans les gélatinisants chlorés est atteinte ou améliorée par addition d'une certaine quantité d'alcool. La quantité moléculaire d'alcool nécessaire pour atteindre cet

état caractéristique de dispersion serait indépendante de la nature de l'alcool, ce qui prouve une action spécifique des oxhydriles alcooliques dans la réaction de gonflement (A. Dobry (75)).

Il est probable que la dispersion soit atteinte grâce à un nouveau phénomène de solvatation de l'acétylcellulose par les fonctions alcooliques qui présentent une affinité spécialement intense pour les oxhydriles libres de la cellulose acétylée :



Cette double solvatation qui obéit à la règle de Highfield s'oppose cependant à la théorie proposée par Esselen (76) qui admet que les fonctions alcooliques sont d'abord attirées par les chaînes cellulosiques, la peptisation étant obtenue par « dissolution », dans les molécules de carbure chloré, des radicaux hydrocarbonés qui hérissent les molécules cellulosiques.

Il semble au contraire que la combinaison d'addition qui se développe entre le carbure chloré et l'acétylcellulose communique à ce composé des propriétés solvoplastiques très accentuées grâce à la présence d'une couche de solvatation fortement électronégative du type : — C(Cl)(Cl)(Cl) (—). Lorsque les oxhydriles non saturés, qui sont à l'origine des forces de valence résiduaires intermacromoléculaires, entrent à leur tour en réaction avec les groupes OH d'une fonction alcoolique, la désassociation des chaînes cellulosiques est très facilitée et se produit pour un taux de solvatation qui peut être très faible suivant le degré de gonflement initial.

En réalité, la composition du mélange carbure-alcool qui conduit, non plus au seuil de coacervation ou de dispersion, mais au pouvoir solvant maximum, est une fonction encore plus compliquée des interactions qui peuvent se réaliser entre les dipoles respectifs. Le mélange qui donne le minimum de viscosité pour l'acétylcellulose (Barthélemy (77)) ou le maximum de pression osmotique (Dobry (78)) est réalisé à raison d'une molécule d'alcool pour deux molécules de gélatinisant chloré environ. Dans le cas d'un acétate de cellulose secondaire, ce mélange correspond approximativement à la solvatation mixte

des groupements acétiques par le carbure chloré et des oxhydriles cellulosiques par l'alcool. Le pouvoir solvant défini par les indices de dilution (Mardles (79)) exige au contraire une proportion équimoléculaire d'alcool et de gélatinisant.

CHAPITRE III

SOLVATATIONS AMENANT LE PHÉNOMÈNE DE DISPERSION

La solubilisation d'un dérivé cellulosique peut être obtenue dans un *solvant direct*, c'est-à-dire dans un composé qui gonfle le haut polymère et le transforme en un collodion de viscosité quelconque.

Dans un très grand nombre de cas, la solubilisation est atteinte dans des *mélanges solvants*, c'est-à-dire que le haut polymère est insensible à l'action de chacun des constituants mais se disperse rapidement dans un mélange de composition convenable. Bien entendu, cette définition est très imprécise puisqu'on peut classer dans cette catégorie les mélanges pour lesquels :

a) L'un des constituants gonfle ou gélatinise fortement le dérivé cellulosique, l'autre ne faisant qu'accentuer ce gonflement jusqu'à la dispersion totale ;

b) L'un des constituants est un solvant direct, l'autre produisant un abaissement notable de viscosité de la solution pour une concentration optimum.

Nous avons tenté d'appliquer à nouveau la méthode des restes à ces deux classes de solvants (solvants directs et mélanges solvants) en remarquant que les mesures d'absorption peuvent être poussées au delà du seuil de gélatinisation grâce à la très *faible vitesse de diffusion* du haut polymère dispersé dans son solvant. Dans un grand nombre de cas, il suffit en effet de verser avec précaution le mélange à étudier, sur le haut polymère pour amener la gélatinisation sans aucune diffusion appréciable, même pendant un temps très long (plusieurs semaines). Le haut polymère reste rassemblé en une couche visqueuse et homogène, assez analogue à un coacervat à la différence près que cette phase n'est pas en équilibre stable avec le liquide surnageant puisqu'elle ne revient pas à son état initial après agitation. Cette démixtion est réalisable avec de nombreux solvants à la seule condition que les densités respectives des phases liquides et visqueuses soient notablement différentes. La proportion du liquide solvant est calculée pour donner, après l'établissement de l'équilibre, une variation maximum de concentration compatible avec la précision de la méthode de dosage adoptée.

I. — Dispersion dans un solvant direct

Solubilisation du nitrate de cellulose dans le phosphate tributylique.

Le phosphate tributylique $O \leftarrow P\text{-}(O\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_3)_3$ est un bon solvant direct du nitrate de cellulose à 12 o/o d'azote environ.

Les essais ont été effectués sur des échantillons de 5 g. de nitrate de cellulose sèche à 12,15 o/o N_2 en présence de solutions de l'ester phosphorique dans CCl_4 (composé sans action solvante sur le dérivé cellulosique).

Durée de gonflement : 8 jours à la température de 18°.

Méthode de dosage indirecte par évaluation des variations de densité des solutions exsudées. Cette méthode est sensible pour des concentrations en ester phosphorique inférieures à 300 o/o. Les résultats ne peuvent malheureusement pas être atteints pour des concentrations au voisinage du seuil de gélatinisation à cause de l'équivalence des densités des deux phases en équilibre (tableau IX).

Tableau IX

Système : Nitrocellulose à 12,15 de N_2.
Phosphate tributylique $OP(O(CH_2)_3\text{-}CH_3)_3$.
Tétrachlorure de carbone CCl_4.

Essais	Liquide de gonflement		Concentration initiale o/o en poids	Liquide absorbé		Solvatation. mol. $PO_4C_{12}H_2/C_6$
	CCl_4 mol./C_6	$PO_4C_{12}H_{27}$ mol./C_6		CCl_4 mol./C_6	$PO_4C_{12}H_{27}$ mol./C_6	
1	17,99	0,768	7,64	12,89	0,571	0,00
2	20,41	1,280	10,83	11,50	0,783	0,13
3	10,95	5,160	81,43	6,57	3,259	0,41
4	7,99	3,905	84,33	6,46	3,230	0,43
5	8,99	4,660	89,72	5,99	3,261	0,43
6	8,31	4,302	90,07	6,52	3,485	0,39
7	7,49	4,980	118,52	4,86	3,490	0,43
8	5,89	5,195	152,19	3,74	3,449	0,40
9	5,21	5,120	172,69	3,53	3,638	0,38
10	6,13	6,278	177,20	3,21	3,510	0,43
11	4,62	5,790	220,15	2,89	3,839	0,40
12	5,34	7,220	232,88	2,78	3,961	0,44
13	3,85	5,675	253,93	2,32	3,592	0,41
14	4,07	6,780	286,73	2,12	3,710	0,40

Résultats expérimentaux. — Les chiffres consignés ci-dessus et auxquels se rapportent le graphique de convergence et la courbe de solvatation de la figure 16 et de la figure 17 conduisent aux conclusions suivantes :

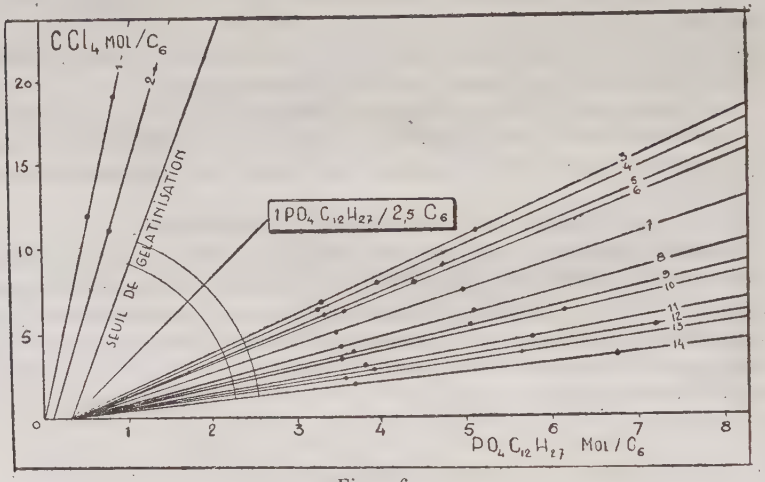


Fig. 16.

1° Le tétrachlorure de carbone n'entre pas apparemment dans la formation d'un composé d'addition avec le nitrate de cellulose ;

2° Le phosphate tributylique est au contraire fixé par la nitrocellulose dès que sa concentration dans le mélange de gonflement provoque le phénomène de gélatinisation (15 o/o environ).

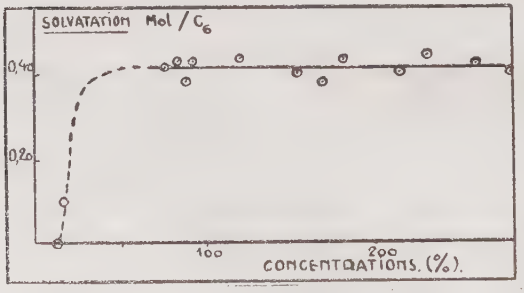


Fig. 17. — Course de solvatation par le phosphate tributylique.

Aux erreurs expérimentales près, la solvatation reste constante même dans des solutions très concentrées en solvant pur (300 o/o). Cette constance du taux de solvatation suggère que *les molécules du haut polymère restent solvatées* par les molécules du solvant non seulement sous la forme gélatinisée, mais également à l'*état de dispersion macromoléculaire*. Le taux de solvatation moyen s'élève à 0,41 mol. de solvant par chaînon C_6, soit :

1 phosphate tributylique — 2,5 groupes nitroglucose à 12,15 N_2.

On ne peut toutefois rien conclure a priori sur la nature des groupes polaires réactifs de la nitrocellulose. Par analogie avec le mode d'union observé par différents auteurs pour le système nitrocellulose-cétone, il est possible d'attribuer l'interaction observée à la présence de deux fonctions polaires respectives $\rangle P \rightarrow O$ et $-O-NO_2$, mais l'hypothèse d'une réactivité de l'oxhydrile cellulosique ne peut être écartée ; la littérature ne donne aucun renseignement infirmant cette proposition.

3° La composition du complexe s'accorde bien avec les dimensions des molécules associées *et certains groupes actifs de l'ester cellulosique doivent rester insaturés.*

II. — Dispersion dans un mélange solvant

L'action solvante du phosphate tricrésylique pur sur le nitrate de cellulose à 12,15 o/o d'azote ne se manifeste que :

1) Par élévation de température vers 69°-70° ;
2) Par addition d'un solvant auxiliaire convenable :
   a) En présence d'un non solvant tel que l'hexane ou le tétrachlorure de carbone, aucune action de gonflement n'est observée, même en élevant notablement la température ;
   b) L'addition de benzène abaisse légèrement la température critique de gélatinisation ;
   c) Par contre, la solubilité est atteinte, aux températures ordinaires, en présence d'alcool.

La méthode des restes a été appliquée au système nitrate de cellulose-phosphate tricrésylique en se limitant aux phénomènes observés aux températures ordinaires en présence de composés auxiliaires plus ou moins actifs sur l'ester cellulosique.

Résultats expérimentaux

A. — *Système Nitrate de cellulose (à 12,15 N_2)-phosphate tricrésylique-solvant inerte* (CCl_4, C_6H_6).

Quelles que soient les concentrations relatives de l'ester phosphorique dans l'un ou l'autre des solvants, aucune réaction de solvatation ne se manifeste dans ces conditions, mais il est possible qu'en opérant au-dessus de 60° environ, un composé d'addition soit réalisé en présence de benzène.

B. — *Système Nitrate de cellulose (à 12,15 N_2)-phosphate tricrésylique-alcool.*

Pour les solutions alcooliques étudiées, les droites tracées à partir des résultats expérimentaux obtenus (tableau X) convergent dans un large domaine de concentration, en un point qui indique, une fois de plus, une réaction d'addition entre le polymère et le gélatinisant (phosphate tricrésylique).

Tableau X

Systèmes Nitrate de cellulose à 12,15 N_2.
Phosphate tricrésylique $OP(OC_6H_4CH_3)_3$.
Alcool.
Température 18°. Résultats rapportés a 5 gr. d'ester cellulosique.

Essais	Liquide de gonflement			Liquide absorbé		Solvatation
	Alcool gr	$PO_4C_{21}H_{21}$ gr	Concentration initiale o/o	Alcool gr	$PO_4C_{21}H_{21}$ gr	par $PO_4C_{21}H_{21}$ gr
			I. — *Méthanol.*			
1	33,701	9,382	27,84	20,411	5,785	0,26
2	35,469	11,880	33,49	22,306	7,599	0,34
3	29,408	11,875	40,39	20,450	8,343	0,27
4	28,521	14,874	52,15	16,714	8,957	0,58
5	19,315	12,111	62,70	15,187	9,675	0,69
6	22,438	19,247	85,79	14,406	12,570	0,59
7	16,558	21,942	132,53	11,531	15,356	0,24
8	14,798	26,043	175,99	11,632	20,475	0,02
9	13,603	31,131	228,85	9,008	20,621	0,01
			II. — *Éthanol.*			
1	35,695	8,023	22,48	28,025	6,343	0,21
2	37,852	13,315	36,77	22,421	8,470	0,56
3	27,691	14,478	56,35	19,130	10,956	0,69
4	27,328	16,015	58,68	19,108	11,415	0,75
5	19,417	15,133	77,95	16,451	12,935	0,75
6	20,382	17,102	83,90	15,230	12,960	0,71
7	21,478	19,908	92,68	15,590	14,704	0,56
8	14,157	19,589	138,36	11,302	15,699	0,31
9	19,808	29,421	186,11	10,599	19,796	0,20
			III. — *Propanol.*			
1	35,310	10,215	28,93	19,363	5,695	0,21
2	27,228	11,580	42,53	24,665	10,546	0,59
3	22,895	10,718	46,82	20,305	9,598	0,81
4	24,909	15,235	61,16	17,741	11,143	1,01
5	22,977	15,801	69,20	15,620	11,061	1,10
6	20,888	19,286	92,33	14,219	13,455	0,99
7	15,479	19,187	123,95	11,801	14,849	0,94
8	14,958	22,859	152,79	10,636	16,440	0,64
9	13,441	27,221	202,52	9,704	19,663	0,28

Tableau X *(fin)*

IV. — *Butanol.*

1	30,371	6,040	19,88	11,280	2,393	0,24
2	41,255	13,738	30,87	19,999	6,299	0,24
3	33,742	12,950	38,38	27,709	10,612	0,42
4	23,366	12,846	54,98	19,677	10,929	0,83
5	28,388	16,173	56,98	24,016	13,873	1,24
6	27,703	17,148	61,89	20,833	13,190	1,19
7	26,109	16,626	63,68	20,505	13,279	1,03
8	27,619	18,948	68,60	18,813	13,318	1,28
9	27,231	24,953	91,63	16,639	15,779	1,36
10	23,646	24,566	103,89	14,846	15,888	1,25
11	18,112	22,494	124,19	13,763	17,403	1,29
12	20,935	30,732	146,78	12,821	19,202	1,05
13	13,809	23,259	168,65	9,971	17,068	0,91
14	14,175	24,055	169,74	10,708	18,314	0,56
15	12,283	31,689	257,99	7,389	19,189	0,30
16	9,522	28,860	303,10	6,868	20,914	0,15

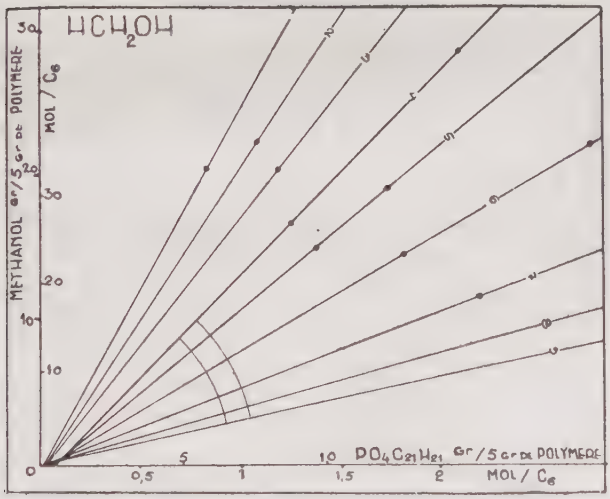


Fig. 18. — Mise en évidence d'un composé ternaire : polymère-mélange solvant.

En réalité, il apparaît sur les différents graphiques (fig. 19, 20, 21, 22) que le *solvant auxiliaire* (alcool) *intervient également dans la réaction de solvatation*. L'existence de ce solvate ternaire (polymère-ester phosphorique-alcool) semble justifiée par :

1) La position du sommet de convergence hors de l'axe des abscisses

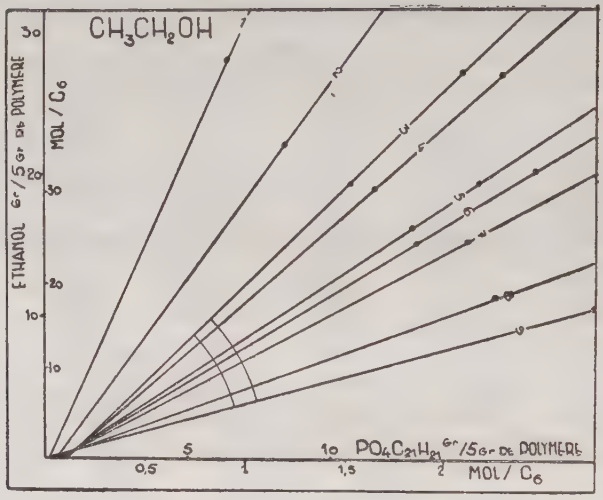


Fig. 19. — Mise en évidence d'un composé ternaire : polymère-mélange solvant.

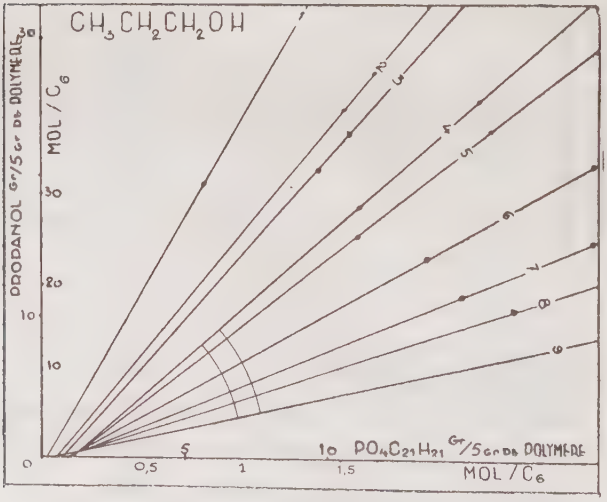


Fig. 20. — Mise en évidence d'un composé ternaire : polymère-mélange solvant.

en un point (x_0, y_0) dont l'ordonnée non négligeable correspond à un certain taux de fixation de l'alcool.

2) L'allure des courbes qui expriment le taux apparent de solvatation (a) par le phosphate organique en fonction des concentrations (c) (fig. 22).

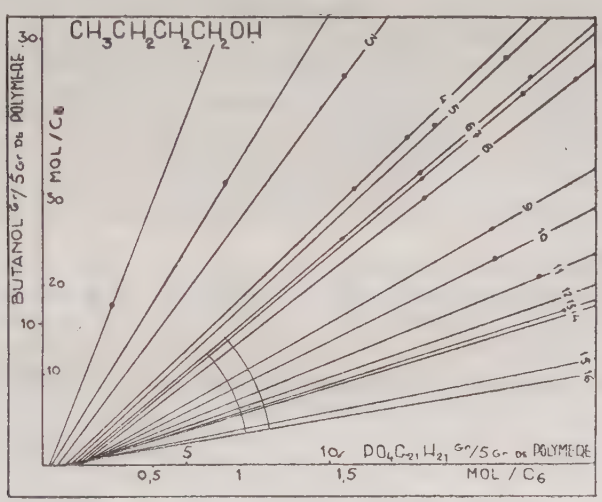


Fig. 21. — Mise en évidence d'un composé ternaire : polymère mélange solvant.

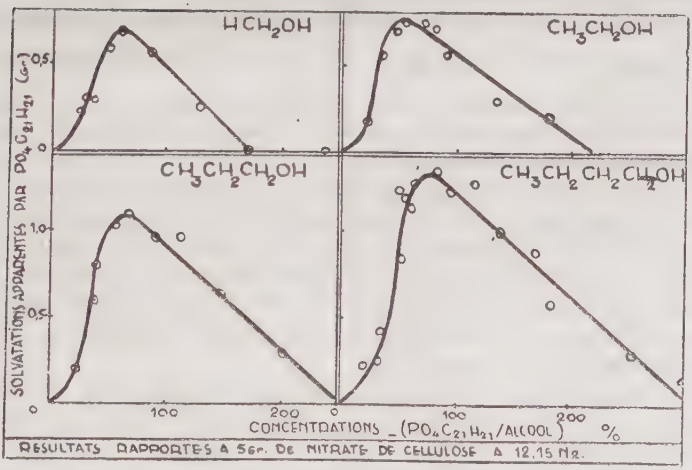


Fig. 22. — Courbes de solvatation par le mélange phosphate-tricrésylique alcool.

a) L'absorption du gélatinisant augmente et se stabilise aux environs du seuil de gélatinisation (seul le méthanol gélatinise en absence de phosphate tricrésylique) (tableau XI).

TABLEAU XI

Alcool	Concentrations		Solvatation apparente par $OP(OC_6H_4CH_3)_3$	
	c_m	C_m	a_m	A_m
Méthanol	55	0,045	0,70	0,10
Ethanol	60	0,070	0,75	0,11
Propanol	80	0,115	1,10	0,16
Butanol	90	0,152	1,35	0,20

c_m : Concentrations en poids phosphate/alcool.
C_m : Concentrations moléculaires $\frac{\text{mol. phosphate}}{\text{mol. phosphate + alcool.}}$
a_m : Grammes pour 5 g. de nitrate de cellulose.
A_m : Molécules par groupe C_6.

b) Pour des concentrations plus élevées, la courbe $a = f(c)$ présente une partie décroissante approximativement rectiligne qui, aux erreurs expérimentales près, semble traduire l'intersection analytique du faisceau de droites d'équation $\frac{y - y_0}{x - x_0} = \frac{1}{0}$ par l'axe des abscisses (fig. 3). Lorsque le sommet $(x_0 y_0)$ est situé sur cet axe ($y_0 = 0$), la courbe $a = f(c)$ devient une droite parallèle à l'axe de coordonnée (cas du système nitrate de cellulose-phosphate tributylique).

Remarque. — Lorsque la concentration en gélatinisant indirect augmente, l'absorption tend à devenir négligeable, car, par hypothèse, le polymère n'est pas dispersable dans ce seul composé. Pour les systèmes étudiés, ce phénomène ne doit pas intervenir, car la précipitation de l'ester cellulosique n'apparaît que pour des concentrations en phosphate qui dépassent de beaucoup les valeurs pour lesquelles la solvatation expérimentale est très faible.

α) *Solvatation par l'alcool.* — Bien qu'assez imprécis, les taux de fixation sont compris, suivant les cas, entre 0,3 et 1 mol. d'alcool par chaînon nitroglucose (tableau XII), ce qui correspond, pour les deux premiers alcools du moins, à une interaction de une molécule d'alcool au minimum par oxhydrile cellulosique non estérifié.

Tableau XII

Alcool	Poids mol.	Solvatation par l'alcool	
		Pour 5 gr de nitrate	Par chaînon C_6
Méthanol	32	0,400-0,600 gr	0,7-1 mol.
Ethanol	46	0,400-0,600 »	0,5-0,7 »
Propanol	60	0,400-0,600 »	0,3-0,5 »
Butanol	74	0,400-0,600 »	0,3-0,5 »

L'hypothèse d'une association polaire entre l'alcool et les groupements esters ne doit pas être rejetée a priori, mais on peut remarquer que le trinitrate de cellulose n'est plus gélatinisé par une solution alcoolique de phosphate tricrésylique.

β) *Solvatation par le phosphate tricrésylique.* — Les proportions de ce gélatinisant qui entrent dans la composition du solvate sont légèrement supérieures (tableau XIII) aux valeurs des maxima des courbes de solvatation puisque les faisceaux de convergence sont inclinés sur l'axe des abscisses.

Les taux de solvatation sont d'autant plus élevés que le poids moléculaire et par suite le pouvoir dispersif de l'alcool sont plus faibles. Ces résultats impliquent que les interactions entre les groupes réactifs du nitrate de cellulose (OH et ONO_2) et les deux fonctions solvantes (ester phosphorique et alcool) n'admettent pas de spécificité absolue.

Tableau XIII

Alcool	Solvatation réelle par $OP(OC_6H_4CH_3)_3$	
	s_1	S_1
Méthanol	0,90	0,13
Ethanol	1,10	0,16
Propanol	1,30	0,19
Butanol	1,60	0,23
s_1	Grammes pour 5 g. de nitrate de cellulose.	
S_1	Molécules par groupe C_6.	

La solvatation étant maximum en présence de l'alcool le moins actif (butanol) on peut considérer qu'en absence d'alcool le complexe répond au minimum de la formule :

1 phosphate tricrésylique — 4 groupes nitroglucose 12,15 N_2.

Ce taux de solvatation est sans doute atteint en gélatinisant le polymère à la température de 70° dans le phosphate pur ou en incorporant ce composé comme plastifiant dans un film nitrocellulosique. Il correspond sensiblement aux dimensions respectives des molécules en présence.

CHAPITRE IV

MÉCANISME DE LA SOLUBILISATION

Ces différents exemples confirment une certaine liaison entre le développement des réactions de solvatation sur le polymère cellulosique et les états de gonflement observés. Si, dans certains cas, ces réactions ne produisent qu'un gonflement peu important, le plus souvent les forces d'interaction macromoléculaires sont perturbées à un tel point que la gélatinisation se produit pour un taux de fixation convenable.

α) Quand certaines forces d'attraction subsistent entre les chaînes solvatées, la dispersion n'est complète que pour des molécules peu polymérisées pour lesquelles les associations intermoléculaires sont peu intenses. Les proportions relatives des molécules dissoutes et gélatinisées (ou coacervées) obéissent à un *équilibre thermodynamique* défini, en ce sens que la concentration de la phase dissoute est limitée par le pouvoir dispersif du gélatinisant vis-à-vis des molécules d'un degré de polymérisation donné. Cette faible concentration est suffisante pour saturer le solvant au même titre qu'un cristalloïde, mais insuffisante en pratique pour invalider la règle d'Oswald (80) suivant laquelle la solubilité partielle d'un polymère ne dépend pas de la quantité de l'agent de dispersion.

Lorsque les forces de réseau deviennent très négligeables, les molécules de toutes dimensions tendent vers l'*état entropique* maximum sous l'influence de l'agitation thermique. Même les molécules les plus polymérisées peuvent se désassocier et passer en solution.

Indépendamment des valeurs relatives des énergies d'association du polymère lui-même et de celles du complexe polymère-solvant, il semble que la notion d'*empêchement stérique* soit un facteur important

dans les actions de gonflement. Ce fait est mis en évidence par l'action de plusieurs esters phosphoriques sur le nitrate de cellulose (tableau XIV).

Tableau XIV

Ester phosphorique	Formule	Poids moléculaire	Action solvante sur le nitrate de cellulose à 12,15 N_2
Triméthylique. . . .	$OP(OCH_3)_3$.	140	Solvant direct à 20°.
Triéthylique . . .	$OP(OC_2H_5)_3$.	182	Solvant direct à 20°.
Tributylique	$OP(OC_4H_9)_3$.	266	Solvant direct à 20°.
Triphénylique. . . .	$OP(OC_6H_5)_3$.	326	Non solvant. Solvant à 50° ou en présence d'alcool.
Tricrésylique	$OP(OC_6H_5CH_3)_3$.	368	Non solvant à 20°. Solvant à 70° ou en présence d'alcool.
Trinaphtylique (α ou β).	$OP-(OC_{10}H_7)$.	576	Non solvant même à chaud ou en présence d'alcool.

La force d'attraction qui résulterait de la présence d'un dipole local sur le solvant doit en effet rester indépendante des dimensions de cette molécule.

1° Les molécules de petites dimensions et qui sont douées d'une activité convenable peuvent pénétrer dans l'enchevêtrement des chaînes cellulosiques pour provoquer une désassociation plus ou moins poussée.

2° Celles qui ont un encombrement spatial plus important ne sont pas, en général, des solvants directs, non pas en raison de leur faible réactivité mais surtout parce qu'elles ne peuvent s'introduire d'elles-mêmes dans le réseau du polymère sauf dans deux cas :

a) Si la *température* atteint une valeur suffisante pour diminuer l'état de cohésion (1) du polymère.

b) Si une *solvatation auxiliaire* gonfle simultanément le polymère. Une telle influence a été remarquée par J. Desmaroux et T. Petitpas (16) dans la solubilisation de la nitrocellulose par le camphre en milieu alcoolique. Nous avons retrouvé cette « action catalytique » de l'alcool vis-à-vis de l'activité du phosphate tricrésylique en précisant que l'alcool joue également un rôle de solvatation au même titre que le

(1) Bien qu'il existe en général une température critique (maximum) de miscibilité, dans un grand nombre de cas, la solubilité est facilitée par un abaissement de température (Berl et Kœrder (81), Papkov (82)). Les énergies de solvatation étant augmentées au détriment de l'agitation thermique, il est possible en effet, que, à basse température, les énergies d'agrégation des macromolécules soient inférieures à celles du polymère et du solvant.

gélatinisant ; *on peut supposer en première approximation que l'alcool solvate d'abord les oxhydriles nitrocellulosiques dans les régions les plus désorganisées du polymère, facilite ainsi la pénétration de la grosse molécule de phosphate tricrésylique qui solvate à son tour le polymère et crée une action de dispersion énergique.*

Si, par contre, on choisit un agent auxiliaire de dispersion ayant un volume moléculaire plus élevé, ses capacités de pénétration intraréticulaire et par suite son pouvoir de solvatation ne peuvent se manifester et un problème analogue se présente à nouveau.

Un tel mécanisme doit pouvoir être envisagé pour un grand nombre de mélanges solvants. Il confirme d'ailleurs la règle empirique dégagée depuis longtemps par Highfield pour la solubilité des polymères dipolaires dans des mélanges solvants également dipolaires.

CHAPITRE V

MÉCANISME DE LA PLASTIFICATION

I. — Introduction

Les phénomènes de plastification répondent à des caractéristiques assez analogues à celles d'un gonflement puisqu'il est admis que les films ou les masses ainsi traitées doivent leurs propriétés mécaniques à la présence intraréticulaire des molécules d'un plastifiant.

Ce gonflement qui correspond, en général, à une augmentation réelle des distances intermoléculaires, est réalisé en pratique lorsque le plastifiant incorporé dans une solution du polymère, possède une tension de vapeur assez négligeable pour subsister dans le gel cellulosique qui est reconstituée après élimination du solvant. Ce dernier exerce donc l'effet de dispersion indispensable à la pénétration du second composé entre les chaînes cellulosiques, mais cette action est beaucoup plus profonde puisque les macromolécules sont a priori désassociées dans un solvant réel. La plastification se présente donc comme une cristallisation du haut polymère autour des molécules du plastifiant.

En réalité, le choix du plastifiant est lié à plusieurs facteurs. Parmi les plus importants figurent :

a) La compatibilité du système polymère-plastifiant ;

b) La modification des propriétés mécaniques.

Aucun accord ne semble exister pour définir plusieurs catégories de plastifiants (gélatinisants, amollisseurs, adoucisseurs, assouplissants, etc.). Il apparaît alors plus rigoureux de les classer suivant *l'intensité* de l'action de solvatation qu'ils exercent vis-à-vis du polymère. Cette action se rattache d'ailleurs avec les caractères de compatibilité (Reinhart (83), Kraus (84)) (car les plastifiants choisis parmi les gélatinisants peuvent en général être supportés en proportion plus importante) et, dans une certaine mesure, avec les améliorations des caractéristiques dynamométriques des films ou des masses plastifiées. Certains auteurs (Gloor et Gilbert (58)) supposent même que des plastifiants multipolaires peuvent non seulement assurer un certain écartement des chaînes cellulosiques mais former des ponts intermoléculaires qui apportent des caractères mécaniques parfois en contradiction avec la définition de la plasticité. Enfin, la fixation de la structure d'un film au cours de sa formation peut être sensible aux interactions mises en jeu.

Le camphre, par exemple, est considéré comme le type d'un plastifiant gélatinisant du nitrate de cellulose. Les études ci-dessus confirment que les phosphates organiques exercent également une action marquée de solvatation pour cet ester alors que le phosphate triphénylique ne semble pas former de composés d'addition stables avec l'acétylcellulose, dans les conditions expérimentales adoptées du moins, c'est-à-dire en étudiant ses possibilités de solvatation en présence de non-solvant ou de gélatinisant de l'acétate de cellulose secondaire aux températures ordinaires. Le phosphate triphénylique peut donc avoir un rôle de plastification qui se rapproche davantage de celui de l'huile de ricin pour les nitrates de cellulose.

Quelles que soient les actions de solvatation réalisées, le mécanisme de la plastification semble avoir certains points communs avec les phénomènes d'*inclusions* que l'on peut observer sur les substances polymérisées (Staudinger (85), Champetier et Clément (86)).

II. — Phénomènes d'inclusions dans les esters cellulosiques

Les capacités d'absorption par simple imbibition de composés organiques liquides dépendent de la nature et de la structure du polymère cellulosique étudié ainsi que des propriétés lyophiles des composés absorbés.

Voici les gonflements obtenus en plongeant des films d'acétylcellulose à 54,45 o/o de CH_3CO_2H (épaisseur 15/100 mm.) dans quelques liquides organiques, à la température de 25° (tableau XV) (fig. 23).

TABLEAU XV

Liquide d'imbibition	Gonflement maximum (o/o en poids)	Temps d'imbibition (en heures)
HCH_2OH	29,2	200
C_6H_6	22,1	280
$C_6H_5CH_3$	17,6	500
$C_6H_4(CH_3)_2$	5,3	600
CCl_4	3,3	300

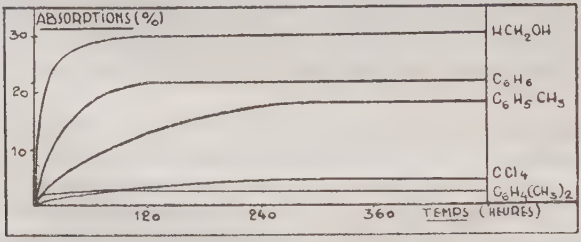


Fig. 23. — Cinétique de l'absorption de différents composés par l'acétylcellulose.

Ce phénomène d'absorption est réversible puisque l'élimination des composés volatils est complète et très rapidement obtenue par simple séchage des films gonflés.

On modifie complètement le mode d'absorption en dispersant préalablement ou simultanément le dérivé cellulosique dans un solvant réel ou un gélatinisant. Cette dispersion réalise ipso facto un gonflement intra-réticulaire ; par contre, les masses ou les films formés par évaporation du solvant auxiliaire conservent une quantité assez importante du composé volatil qui ne s'élimine que difficilement du réseau cellulosique sous l'action d'un vide ou d'un chauffage prolongé. Il semble donc que les molécules du non-solvant demeurent entre les chaînes cellulosiques par un phénomène d'insertion à la faveur d'un gonflement intraréticulaire préalablement important.

L'observation de ce phénomène consiste simplement à gélatiniser dans différents mélanges (solvant et composé à étudier) de compositions variables, plusieurs échantillons du dérivé cellulosique (2 g.) placés dans des vases tarés de dimensions identiques. Après gonflement pendant 2 heures à 20°, puis à l'étuve à 50°-60°, on évapore les solvants en poussant le chauffage à 75°. Cette action est poursuivie pendant plusieurs jours, les échantillons tarés étant régulièrement pesés après refroidissement sous vide. La perte de poids des masses

cellulosiques plus ou moins homogènes ou précipitées est importante au début de l'évaporation puis se stabilise pour ne varier que lentement au cours du temps. Le phénomène est remarquable par le fait que l'élimination complète des molécules incluses, après dispersion auxiliaire, nécessiterait plusieurs jours de chauffage alors que quelques minutes suffisent lorsque l'absorption est effectuée par imbibition. Des mesures comparatives peuvent être faites en limitant le temps d'évaporation à 200 heures.

Les résultats obtenus sont en relation :

1° Avec la nature des molécules incluses. Celles qui sont douées d'un certain pouvoir de solvatation peuvent transgresser d'une chaîne cellulosique sur une autre, ce qui diminue le taux d'absorption. En particulier, cette rétention existe pour les solvants eux-mêmes (auto-inclusion) qui ne peuvent s'éliminer en totalité de la masse polymérisée ;

2° Avec le pouvoir dispersif du mélange solvant réalisé en modifiant la proportion du composé organique. En exprimant le taux d'absorption en fonction de la composition du mélange, les courbes présentent un maximum assez bien défini. Voici les résultats correspondants à ces maxima de rétention (tableau XVI) :

TABLEAU XVI

Ester cellulosique	Agent dispersif	Auto-inclusion o/o en poids	Molécules incluses (A)	Inclusion maximum	
				o/o en poids	Mol. A/groupe C_6
Acétate de cellulose à 54,45 de CH_3CO_2H.	Acétone . . .	1,1	CCl_4	10,6	1/6 cm.
	Méthyléthylcétone . . .	1,2	»	11,7	1/5 »
	Dioxane . . .	3,4	»	9,5	1/6 »
	Chloroforme .	2,3	»	9,7	1/6 »
	Chlorure de méthylène . .	2,4	»	11,8	1/5 »
	Dichloréthane .	0,6	»	6,7	1/9 »
	Acétone . . .		C_6H_6	3,2	1/9 »
	Acétone . . .		$C_6H_5CH_3$	2,8	1/9 »
Nitrate de cellulose à 12,15 N_2.	Acétone . . .	2,2	CCl_4	65,2	1/1 »
	» . . .	2,2	$CHCl_3$	6,9	1/6 »
	» . . .	2,2	$C_2H_4Cl_2$	5,5	1/8 »

Inclusion après 100 heures de chauffage à 75°.

Lorsque la concentration du non-solvant produit une précipitation du collodion cellulosique, on observe une chute rapide de la rétention qui est nulle en présence de non-solvant. En fait, les compositions des mélanges et par suite les taux d'absorption sont, au cours de l'évaporation, sensibles aux différences des tensions de vapeur des liquides en présence.

Il est vraisemblable que le phénomène de plastification s'apparente à un gonflement intraréticulaire puisque cette opération diminue notablement les possibilités d'inclusions. Si on admet, en effet, que les

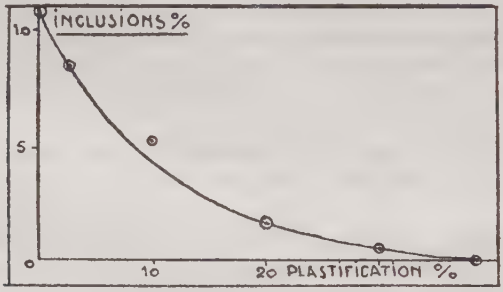


Fig. 24. — Influence de la plastification sur le pouvoir de rétention CCl_4

inclusions sont réalisées entre les chaînes cellulosiques dispersées, puis réassociées, on conçoit que, si par un mécanisme très analogue on emprisonne des molécules non volatiles et de dimensions plus considérables, les espacements intermoléculaires resteront suffisants pour que les molécules les plus petites puissent s'échapper du réseau polymérisé en même temps que le solvant.

Seule, la présence intermoléculaire du plastifiant et non son pouvoir de solvatation semble devoir être considérée, puisque les inclusions de CCl_4 dans l'acétylcellulose (en présence d'acétone) sont supprimées en présence de 25 à 35 o/o de phosphate triphénylique (fig. 24). Cette quantité limite de plastifiant traduit un gonflement intermoléculaire d'une molécule pour quatre chaînons glucose environ.

Cette action secondaire d'un plastifiant sur l'évaporation des solvants doit vraisemblablement s'exercer dans les opérations de séchage des films cellulosiques fraîchement coulés.

TROISIÈME PARTIE

NATURE DES RÉACTIONS DE SOLVATATION

Introduction

Nous avons vu que les propriétés thermodynamiques des polymères polaires, tels que les dérivés cellulosiques, doivent être abordées en tenant compte de certaines interactions physico-chimiques qui affectent aussi bien les chaînes polymérisées entre elles, que celles-ci et des molécules non polymérisées. Dans un grand nombre de cas, cette dernière forme d'interaction correspond à une véritable réaction de solvatation, c'est-à-dire d'une immobilisation stable, sur le polymère, de molécules capables de produire une action de gonflement variable ou de faire apparaître certaines propriétés solvo-plastiques.

Les forces intermoléculaires procèdent de plusieurs origines qui offrent d'ailleurs quelques caractères communs avec les forces de liaisons principales interatomiques. Quelle que soit son origine, la force qui s'exerce entre deux particules quelconques peut être représentée par un facteur potentiel, défini en fonction de la distance d'interaction (r).

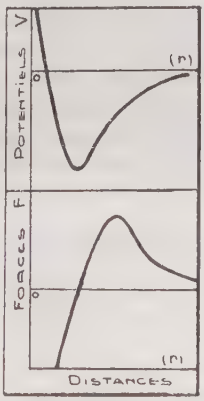


Fig. 25.

$$V = \int_r^\infty F dr.$$

Dans le cas fréquent où les deux particules admettent un état d'équilibre stable en se maintenant à une distance r_0, la courbe $V = \varphi(r)$ présente un minimum qui traduit un effet d'attraction lorsque les particules s'éloignent et un effet de répulsion dans le cas contraire (fig. 25).

Les associations intermoléculaires sont caractérisées par une courbe de potentiel qui présente un minimum plus ou moins accentué (1 000 à 10 000 cal./mol.), mais beaucoup moins prononcé que pour les liaisons de valences interatomiques (50 000 à 200 000 cal./mol.). Ces énergies

de liaisons varient avec la nature des fonctions réagissantes et avec la température qui contrarie la stabilité de la solvatation par exaltation de l'agitation thermique (Le taux de solvatation est une fonction $f(T) = Ae^{\frac{V}{RT}}$ de la température).

1) *Origine des liaisons intermoléculaires.*

On distingue quatre types de liaisons apparentées aux forces dites de Van der Waals. Nous les rappellerons brièvement :

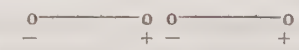
a) *Interactions par effet de dispersion* (London). — Lorsque les mouvements électroniques de deux particules voisines sont en accord de phase, l'énergie totale mise en jeu dépend de la distance d'interaction électrodynamique (r) des polarisabilités (α) et (α') ainsi que des énergies d'ionisation (E) et (E').

$$V(r) = -\frac{3}{2}\frac{\alpha\alpha'}{r^6}\frac{EE'}{E+E'}.$$

Les forces résultantes sont responsables de l'association des molécules non polaires qui ont tendance à se placer parallèlement à leur axe ou à leur plan de polarisabilité maximum (Briegleb).

b) *Interactions par effet d'orientation* (Keeson). — Deux molécules polaires, c'est-à-dire assimilables à deux doublets de moments μ_1 et μ_2 occupent l'une des deux positions (parallèle ou antiparallèle) qui correspond à une énergie de cohésion maximum :

$V_1 = -\frac{\mu_1\mu_2}{r^3}$ position parallèle



$V_2 = -2\frac{\mu_1\mu_2}{r^3}$ position antiparallèle

Des moments polaires partiels (moments de liaison) de certains groupements atomiques peuvent être définis sur une molécule quelconque ; les interactions moléculaires se développent alors sous l'action de ces dipôles locaux.

c) *Polarisation par effet d'induction* (Debye). — Sous l'influence d'un champ extérieur (H), une molécule de polarisabilité (α) acquiert un moment induit $\mu = \alpha H$. Le champ inducteur peut provenir d'une molécule polaire, cette induction temporaire se faisant sentir sur plusieurs molécules successives. Suivant les dispositions relatives du dipôle promoteur, les potentiels sont exprimés par :

$$V_1 = -2\frac{\mu^2\alpha}{r^6} \qquad \text{position parallèle,}$$

$$V_2 = -\frac{1}{2}\frac{\mu^2\alpha}{r^6} \qquad \text{position perpendiculaire.}$$

d) *Interactions du type « liaison hydrogène ».* — Par son origine et son intensité, cette liaison est assez proche des liaisons covalentes puisqu'elle provient d'un échange électronique entre un atome « donneur » et l'hydrogène qui joue le rôle « d'accepteur ». Les modalités et les conséquences importantes de ce type de liaison seront discutées plus loin.

2) *Conséquences relatives aux polymères cellulosiques.*

Les interactions par effet de dispersion, qui ne s'exercent qu'à courte distance, peuvent se développer entre les chaînes cellulosiques en supposant que la cohésion de plusieurs nappes macromoléculaires formées par des chaînes associées par des liaisons hydrogène est assurée par des effets de dispersion entre des cycles glucosiques situés dans des plans parallèles.

Les interactions par effet d'orientation qui sont prédominantes (même lorsque les molécules sont éloignées) jouent un rôle fondamental dans la majorité des réactions d'addition mais la littérature fournit peu de renseignements sur les dispositions respectives des dipôles qui entrent en réaction. Les associations du type polymère-polymère seraient dues à une disposition antiparallèle des fonctions polaires et l'on admet que les propriétés solvoplastiques résultent, non pas de la valeur élevée des attractions d'un solvant mais au contraire d'une action de répulsion de la part des groupements moléculaires de mêmes signes placés en vis-à-vis sur deux chaînes solvatées.

En réalité, le problème de l'apparité des dipôles ne semble avoir été résolu que dans le domaine des associations micellaires.

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURE DIPOLAIRE DES POLYMÈRES CELLULOSIQUES ET DES AGENTS DE SOLVATATION ÉTUDIÉS

1° *Structure des esters nitriques et acétiques.*

L'action de l'acide nitrique sur la cellulose correspond à une estérification d'oxhydriles alcooliques et non à une réaction de nitration. Le terme « nitrocellulose » est donc incorrect car il implique, pour ce

composé, une structure analogue à celle des dérivés nitrés des hydrocarbures organiques.

En collaboration avec H. Lenormant (87), au laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne de M. Lecomte, nous avons tenté de préciser la structure des groupements esters des nitrates alcooliques. Nous rappellerons les résultats uniquement obtenus par la spectrographie dans l'infra-rouge dans la région de 5 à 8 μ à l'aide d'un appareil à prisme de fluorine de pouvoir dispersif élevé, en se basant en particulier sur les analogies spectrographiques de différents composés oxyazotés et oxycarbonés pour lesquels les masses susceptibles d'entrer en vibration sont assez équivalentes.

a) *Dérivés nitrés et sels métalliques d'acides carboxyliques.* — Différentes études spectrales font admettre une résonance quantique entre les deux atomes d'oxygène liés à l'azote ou au carbone :

$$\left[-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\quad\text{et}\quad-C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right]^-$$

Ces structures sont caractérisables toutes deux par deux bandes d'absorption assez rapprochées situées à :

7,20-7,00 μ		6,50-6,30 μ
1 380-1 400 cm^{-1}	et	1 538-1 587 cm^{-1}
(ν sym.)		(ν antisym.)

ainsi que par une bande localisée à :

11,11 μ
900 cm^{-1}
(δ ang.).

b) *Nitrites et formiates organiques.* — Les deux structures admises

$$R-O-N=O \quad\text{et}\quad R-O-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$$

sont assez analogues si l'on considère que le groupement — CH a une masse voisine de celle de l'azote. En fait, les spectres d'absorption sont très voisins et montrent deux bandes assez éloignées situées vers :

8,65 μ (1)	et à	6,00-5,80 μ
1 157 cm^{-1}		1 660-1 730 cm^{-1}

La bande située à 5,80 μ, commune aux esters, acides, cétones et aldéhydes, traduit l'existence du radical $\rangle C=O$. La double liaison $-N=O$ serait alors responsable de la bande à 6,00 μ alors que pour

(1) Résultats inédits communiqués aimablement par M. J. Lecomte.

les hydrocarbures nitrés ou les sels d'acides ionisables, le phénomène de résonance supprime bien la double liaison $-N=O$ ou $>C=O$.

c) *Nitrates organiques* (nitrate de cellulose). — Trois types de structures ont été proposés pour les esters nitriques de formule brute $R-O-NO_2$:

(I) $R-O-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ (II) $R-O-O-N=O$ et (III) $R-O-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

L'hypothèse d'une nouvelle résonance quantique (I) émise par Pauling (88) d'après des études de diagrammes électroniques a servi de base aux calculs de Chedin (89), Lecomte et J.-P. Mathieu (90) d'après des déterminations de spectres Raman et infra-rouges.

La formule (II) a été envisagée par Staudinger (91) d'après des mesures réfractométriques de Bruhl. Dans une étude également antérieure sur le pouvoir réducteur des nitrooxycelluloses, Vignon (92) semble avoir déjà suggéré une telle constitution peroxydique.

Le spectre que nous avons obtenu pour le nitrate de cellulose (à 12,15 o/o N_2) s'identifie parfaitement avec celui des nitrates alcooliques (93). En plus des bandes relatives aux fonctions CH, CH_2, CH_3 (et OH pour l'ester cellulosique), la fonction oxyazotée révèle deux bandes très intenses localisées à :

5,97 μ	et à	7,80 μ
1 675 cm^{-1}		1 283 cm^{-1}

Le pouvoir de résolution de l'appareil utilisé est suffisant pour montrer que les spectres de ces composés sont totalement différents de ceux des dérivés nitrés vrais. On ne peut supposer d'autre part que les différences de fréquence des groupes nitriques sont attribuables à la présence d'un oxygène entre la fonction NO_2 et le radical hydrocarboné puisque d'une façon parallèle, les deux catégories de sels oxycarbonés de formule :

$$R-C\begin{matrix}O(-)\\O\end{matrix} \quad \text{et} \quad R-O-C\begin{matrix}O(-)\\O\end{matrix}$$

ont des spectres tout à fait comparables et en accord avec une résonance quantique entre les deux atomes d'oxygène.

La forme (I) $R-O-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ est donc peu compatible avec les résultats obtenus par la spectrographie dans l'infra-rouge

Par contre, la présence commune d'une bande vers 6,00 μ caractéristique du radical $-N=O$ pour les nitrites et les nitrates organiques ne s'oppose pas aux deux formes :

(II) $R-O-O-N=O$ et (III) $R-O-M\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$.

On remarque cependant que dans la forme (II) la double liaison $-N=O$ est liée à une seule masse spectrographique au même titre que les nitrites ou les esters formiques :

$\boxed{R-O-O}-N=O$ Bandes à 7,80 et 6 μ.

$\boxed{R-O}-N=O$ » 8,65 et 6 μ.

$\boxed{R-O}-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O$ » 8,65 et 5,80 μ.

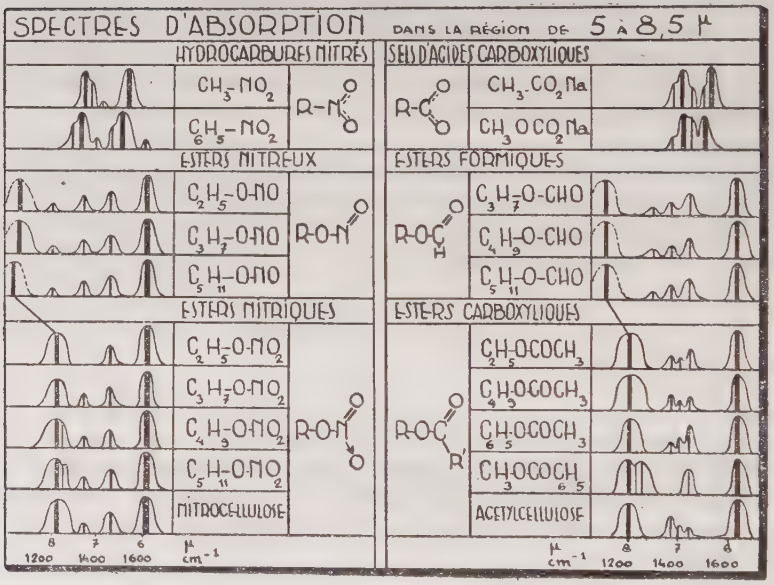


Fig. 26.

Dans la forme (III) $\boxed{R-O}-N\begin{matrix}O\\\diagdown\boxed{O}\end{matrix}$, le radical est relié au contraire à deux masses atomiques notables. Le spectre d'absorption des esters nitriques devrait donc se rapprocher de celui des esters d'acides carboxyliques pour lesquels la structure $R-O-C\begin{matrix}O\\\diagdown R'\end{matrix}$ est considérée comme la plus probable.

Ce raisonnement se trouve effectivement justifié. On peut vérifier que la bande d'absorption du groupe $>C=O$ de plusieurs esters carboxyliques (dont l'acétylcellulose) se situe à nouveau vers 5,75 μ, (1 739 cm^{-1}) et est donc peu influencée par la masse du radical R'. La présence d'une seconde bande intense vers 8,00 μ (1 250 cm^{-1}) très analogue à la bande située à 7,80 μ pour les esters nitriques, peut d'autre part être attribuée à un déplacement de la bande située à 8,65 μ des esters formiques, à la suite d'une substitution d'un radical R' à l'atome d'hydrogène (fig. 26).

En conclusion, les analogies spectrales des esters nitriques et d'acides carboxyliques éliminent la forme $R-O-O-N=O$ en faveur de la structure $R-O-N\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}$ pour laquelle les coordinences de l'azote semblent respectées par absence de mésomérie ou du moins, un état de résonance beaucoup moins marqué que pour les dérivés nitrés ordinaires. Cette constitution traduit assez bien certains caractères chimiques des nitrates cellulosiques, en particulier leur instabilité.

La formation de composés d'addition doit se rattacher à la forte polarité électrique des mouvements esters. Le moment électrique des nitrates alcooliques varie entre 2,90 et 3 D, ce qui correspond à un moment de liaison important. Celui des fonctions $>C=O$ est du même ordre de grandeur puisqu'il s'élève à 2,7 D en moyenne.

2° *Structure de l'acide ortho-phosphorique et de ses esters.*

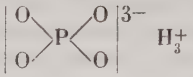
a) Les coordinances de l'atome de phosphore sont satisfaites en admettant pour les phosphates organiques une constitution pyramidale du type :

$$\begin{matrix}R-O\\ R-O\\ R-O\end{matrix}\Big\rangle P\rightarrow O.$$

L'existence d'une nouvelle liaison semi-polaire, qui serait d'ailleurs justifiée par des calculs de parachor (Smith (94) confère à la molécule un moment dipolaire élevé (2,79 D pour le phosphate triphénylique d'après Cowley (95)).

Les associations réalisées entre le nitrate de cellulose et différents esters phosphoriques peuvent donc provenir d'une liaison électrostatique entre les dipôles $-O-NO_2$ et $\Big\rangle P\rightarrow O$. La faible réactivité des esters phosphoriques pour l'acétylcellulose ne reçoit cependant pas d'explication.

b) La structure de l'acide *o*-phosphorique, au contraire, correspond à un ion tétraédrique trivalent :



Nous avons vu que cette constitution conique ne présente aucune affinité apparente pour les groupements esters des nitrates de cellulose.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES SOLVATATIONS PAR LA SPECTROGRAPHIE DANS L'INFRA-ROUGE

Lorsque les réactions d'addition sont d'origine polaire, on peut espérer les mettre en évidence d'après les changements de fréquence des vibrations respectives des groupes polaires réactifs. Les énergies de cohésion étant toujours inférieures à celles des lésions principales, les déplacements des bandes d'absorption doivent, *a priori*, être peu accentués, ce qui nécessite l'emploi du spectrographe très dispersif. La méthode consiste donc à enregistrer les spectres des corps purs susceptibles de s'associer afin de les comparer aux spectres de différents mélanges de ces mêmes composés. Suivant un tel procédé, de nombreux auteurs ont poursuivi l'étude des coordinations du type hydrogène.

Nous avons tenté son application à quelques réactions de solvatation des polymères cellulosiques en remarquant qu'un problème identique se pose aussi bien pour les réactions d'addition des polymères cellulosiques en présence de solvants que pour des mélanges de composés non polymérisés doués de polarités respectives semblables. Nous avons pu à nouveau utiliser le spectrographe mis au point par M. Lecomte, Mlle Vergnoux et M. Lenormant. Cet appareil possède, dans la région de 6μ, un pouvoir de résolution, suffisant pour apprécier des changements de longueurs d'ondes de 0,005 μ. La région spectrale comprise entre 2,3 et 8 μ est directement enregistrée sur papier photo-sensible suivant un développement de 30 cm. environ, les bandes intenses étant pointées à 1/2 mm. près (soit $\Delta f = 2\ \text{cm}^{-1}$) par rapport à la fréquence antisymétrique de l'anhydride carbonique à 2 342 cm^{-1}.

I. — Associations supposées du type polaire

1° *Complexe nitrate de cellulose-acétone.*

Ces associations font intervenir la fonction cétonique $\rangle C = O$ et les groupements nitriques $— O — NO_2$ du polymère cellulosique dans la proportion stœchiométrique d'un mol. d'acétone par groupe ester (Desmaroux, Mathieu (15)).

Composés spectrographiés	Bandes principales et fonctions (1)					
Acétone pure	3,50 (M) CH	5,78 (Tf. A) CO	6,81 (f.) CH	6,98 (M) CH	7,29 (M) CH_3	
Nitrate de cellulose à 12,15 N_2 (film 2/100 mm.)	2,80 (M) OH libre	3,50 (M) CH	5,97 (TF.A) NO	6,83 (f.) CH	6,99 (M) CH	7,22 (F) CH_3
	7,79 TF (L) NO_2					

(1) f faible..., M moyenne..., F forte..., TF frès forte..., A aiguë, L large.

Pour un collodion cellulosique à 20 o/o, on constate une superposition des deux spectres précédents. La bande $— N = O$ n'est donc pas perturbée par un excès d'acétone par rapport aux groupements nitriques. Il est techniquement difficile de réaliser le problème inverse qui consiste à complexer ces groupes polaires par une proportion de cétone inférieure au taux de solvatation admis. On remarque d'ailleurs que la bande $\rangle C = O$ n'est plus observable dans un film imbibé d'acétone et séché sous vide jusqu'à ce qu'il retienne 2,5 o/o en poids de solvant.

2° *Complexe nitrate de cellulose-camphre.*

La difficulté précédente est écartée en réalisant des films, plastifiés par une quantité de camphre inférieure à celle qui définit le composé d'addition (1 mol. par groupe C_6) observé par différents auteurs.

Tableau XVIII

Camphre pur (courbe 1)	3,5 (M) CH	5,72 (TF.A) >CO 7,53 (M) 7,85 (M)	6,85 (F) CH	7,00 (f) CH	7,16 (f)	7,24 (f) CH_3

Celluloïdes	Bande-NO	Bande >CO	Observations
1 camphre 10 C_6.	5,97 μ		Bande non repérable.
1 » 4 C_6.	5,97	5,78 μ	Bande marquée par une inflexion (courbe 5).
1 » 2 C_6.	5,97	5,78	Bande marquée par une inflexion (courbe 4).
1 » 1 C_6. (solvate)	5,97	5,75	Bande marquée par un minimum (courbe 3).

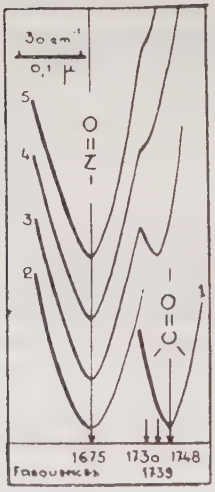


Fig. 27.

Les bandes du radical oxyazoté ne sont pas altérées. La fréquence du carbonyle est légèrement modifiée ($\Delta f = 38$ cm^{-1}), mais les conclusions ne peuvent être rigoureuses car les bandes d'absorption sont peu prononcées et leur pointage peut être perturbé par la continuité de la forte bande nitrique à 6 μ (fig. 27).

3° *Complexes nitrate de cellulose-phosphates organiques.*

Aucune donnée bibliographique relative à la fréquence du groupe >P → O des esters phosphoriques n'a été trouvée.

Les spectres ne présentent apparemment aucune bande commune autre que celle des fonctions hydrocarbonées sauf une assez forte bande vers 7,80 μ.

Pour des films plastifiés à raison de une molécule de phosphate triphénylique pour quatre groupes glucoses, le vibrateur — N = O n'est pas, à nouveau, perturbé par la solvatation.

Tableau XIX

Phosphate triphénylique	3,50 (M) CH	6,51 (f)	6,69 (M)	6,81 (f)	7,00 (f) CH	7,17 (f) CH_3	7,77 (FL) PO (?)
Phosphate tributylique	3,50 CH	6,78				7,17	7,83 PO (?)

En conclusion, les premiers résultats fournis dans ce domaine par la spectrographie infra-rouge sont peu concluants dans de telles conditions d'expérimentation, sans doute en raison des faibles énergies de liaisons mises en jeu dans les réactions de solvatation par orientation dipolaire.

II. — Associations du type liaison hydrogène

Ces associations se développent entre un atome « donneur », porteur d'une paire libre d'électrons et un atome d'hydrogène qui joue le rôle « d'accepteur » lorsqu'il est uni par covalence à un groupement qui lui confère un caractère électropositif. La coordination est assurée par effet de résonance et correspond à une énergie de cohésion relativement intense de 5 000 à 10 000 cal./mol.

$$\underset{\text{Donneur}}{R-D} \longrightarrow \underset{\text{Accepteur}}{H-A}$$

Il existe de nombreux exemples de chélations intramoléculaires réalisées entre deux atomes d'une même molécule de structure favorable ainsi que des associations intermoléculaires entre deux molécules différentes.

Ce type de liaison est mis en évidence par les anomalies de propriétés physiques des mélanges intermoléculaires, par la diffraction de rayons X et par la spectrographie Raman ultra-violette et surtout infra-rouge.

Ce dernier procédé s'applique aux deux possibilités de liaisons :

a) *Associations intramoléculaires.* — La réaction de solvatation interne étant identique pour chacune des molécules étudiées, les bandes d'absorption des deux groupes actifs respectifs seront en totalité déplacées vers des longueurs d'ondes plus élevées.

b) *Associations intermoléculaires.* — Cette réaction d'addition ne peut être rigoureusement totale pour toutes les molécules en présence et les spectres sont caractérisés à la fois par une atténuation de chacune des bandes et par l'apparition d'une bande « de liaison » située vers des fréquences plus faibles.

En réalité, ces deux phénomènes coexistent et se traduisent par un simple déplacement de chacune des bandes d'absorption (fig. 28), lorsque le pouvoir de dispersion du spectrographe est faible.

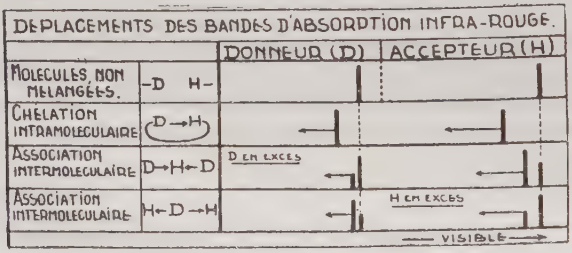


Fig. 28.

α) *Altérations de fréquences du groupe accepteur.* — Ce procédé d'étude est très général, car il correspond au domaine spectral exploré par la majorité des appareils et aux fréquences de vibration des groupes OH, CH, NH, OD, etc. Les variations de fréquences atteignent plusieurs centaines de cm^{-1}.

β) *Altérations de fréquences du groupe donneur.* — Très peu d'études ont été réalisées. Un seul travail a été effectué par Gordy (96) pour différents mélanges associés faisant intervenir la fonction carbonyle dont la fréquence de vibration vers 5,80 μ est diminuée par dilution du composé donneur dans un grand excès de composé « accepteur ».

Nous avons repris ce problème concernant les modifications de fréquences du vibrateur *donneur* $\rangle C = O$ en présence d'une fonction alcool ou carbure chloré :

$$\rangle C = O \rightarrow H - A.$$

1) *Mode opératoire.* — Les spectres des mélanges interposés entre deux lames de fluorine sont enregistrés successivement, le composé donneur étant dilué au maximum jusqu'à ce que la bande carbonyl reste assez accusée pour être pointée avec précision. Pour les fortes dilutions, la profondeur des bandes peut être accentuée en examinant

les mélanges sous une épaisseur plus importante à l'aide d'une cuve de 0,006 mm.

2) *Résultats expérimentaux.* — Par dilution de différents composés (acétone, cyclohexanone, acétate de benzyle, formiate de propyle, carbonate d'éthyle, etc.) dans des coupleurs tels que le méthanol, chloroforme, chlorure de méthylène, tétrachloréthane, trichloréthylène, monochlorhydrine de glycol, la bande du carbonyle, située suivant les cas vers 5,80 μ, se déplace nettement vers des longueurs d'ondes plus élevées.

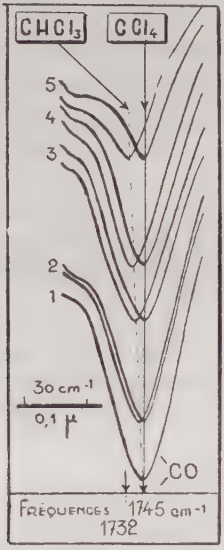


Fig. 29.

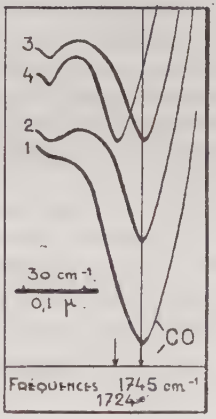


Fig. 30.

Fig. 29. — Bandes d'absorption des mélanges : Acétate de benzyle dans $CHCl_3$ et CCl_4.

1, Acétate pur.
2, 50 o/o en volume.
3, 25 o/o en volume.
4, 10 o/o en volume.
5, 5 o/o en volume.

Fig. 30. — Bandes d'absorption des mélanges : Acétate de benzyle dans CH_2ClCH_2OH.

1, Acétate pur.
2, Superposition CH_2ClCH_2OH et acétate de benzyle dans l'hexane (concentration de 15 o/o).
3, Superposition CH_2ClCH_2OH et acétate de benzyle dans le tétrachlorure de carbone (concentration de 10 o/o).
4, Mélange CH_2ClCH_2OH et 7 o/o Acétate de benzyle.

Le changement de fréquence qui atteint 10 à 20 cm^{-1} est progressif mais semble se stabiliser pour des dilutions élevées. En accord avec les résultats de Gordy, la liaison hydrogène ne se manifeste que pour une dilution moléculaire largement supérieure aux proportions prévues pour une simple association intermoléculaire. Il est possible toutefois que la réaction corresponde davantage à un phénomène statistique et soit favorisée en immobilisant le donneur par un gros excès du réactif accepteur et que, d'autre part, la combinaison soit multimoléculaire.

b) L'hypothèse d'une coordination par liaison hydrogène est confirmée par les faits suivants :

α) En présence d'un diluant non actif tel que le tétrachlorure de carbone ou l'hexane, les fonctions $\rangle C = O$ ne sont absolument pas perturbées. La présence d'un hydrogène suffisamment activé est donc nécessaire pour modifier la fréquence de vibration de l'atome donneur.

β) Les déplacements ne peuvent être attribués à la présence d'une bande parasite voisine de celle du carbonyle, car en examinant non plus le mélange, mais la superposition de deux cuves contenant les deux constituants distincts, les déplacements sont de nouveau supprimés (fig. 30).

c) La valeur maxima des altérations de fréquences donne théoriquement un moyen de mesurer l'intensité des énergies mises en jeu. Les résultats obtenus conduisent ici à un classement approximatif des réactions des différentes fonctions « accepteuses » pour le groupe carbonyle (tableau XX, fig. 31-32).

Tableau XX

Donneur	Fréquence $\rangle CO$	Accepteur	Δf max.
Acétate de benzyle . .	1 745 cm^{-1}	CCl_4.	0 cm^{-1}
» . .	»	C_6H_{14}.	0
» . .	»	CH_2Cl_2.	12
» . .	»	$C_2H_2Cl_4$.	12
» . .	»	$CHCl_3$.	13
» . .	»	CH_3OH.	18
» . .	»	CH_2ClCH_2OH.	21
Acétone	1 730	CCl_4	0
»	»	$CHCl_2CCl_2$.	12
»	»	CH_2Cl_2.	15
»	»	CH_3OH.	21
Cyclohexanone . . .	1 718	CH_2Cl_2.	9
Acétate de cellulose .	1 760	$C_2H_2Cl_4$.	15
	»	CH_2ClCH_2OH.	21

d) Dans une étude encore en cours, des résultats négatifs ont été enregistrés en présence de méthanol ou de chlorure de méthylène lorsque l'on substitue au carbonyle le groupe $-N=O$ à 1 600 cm^{-1} (cas des nitrates alcooliques) ou la vibration ν_a à 1 540 cm^{-1} du groupe résonant NO_2 (cas du nitrobenzène).

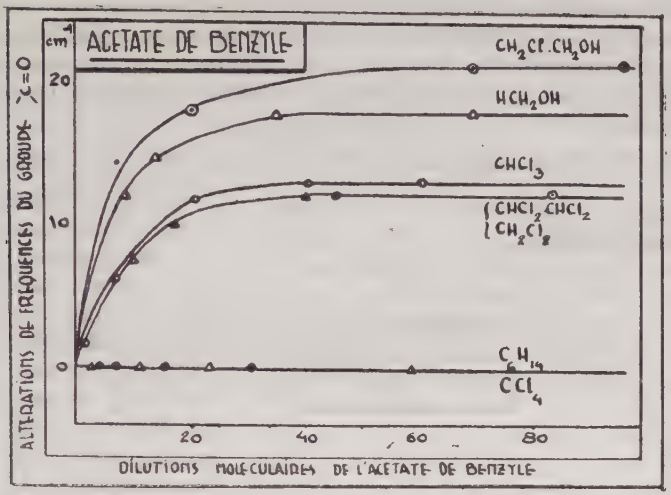


Fig. 31. — Diminutions de fréquence du carbonyle par dilution dans des solvants à liaisons hydrogènes.

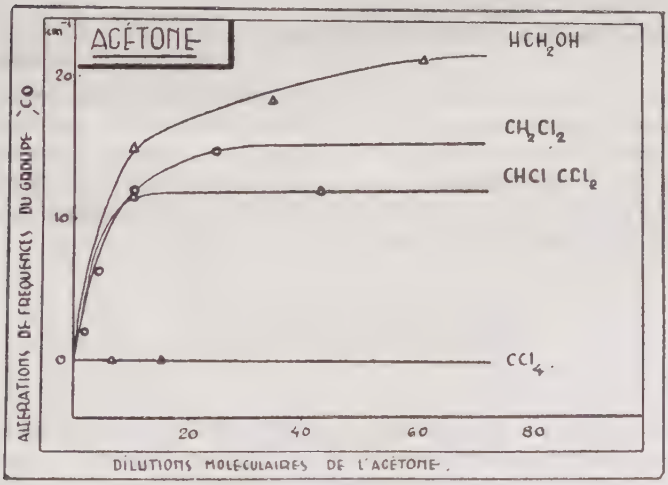


Fig. 32. — Diminutions de fréquence du carbonyle par dilution dans des solvants à liaisons hydrogènes.

e) Conséquences relatives aux polymères cellulosiques :

α) Nous avons pu vérifier l'hypothèse d'une liaison entre les groupements acétyles de l'acétate de cellulose et différents gélatinisants chlorés (II[e] Partie, Chapitre II) en constatant à nouveau un déplacement de la bande $\rangle C=O$ à 1 760 cm^{-1} de l'acétylcellulose spectrographiée sous forme de collodions homogènes et dilués. On doit donc admettre que l'accumulation des atomes de chlore confère à l'un des atomes d'hydrogène des hydrocarbures gélatinisants, une électropositivité qui favorise un couplage électronique avec l'atome d'oxygène des dipôles donneurs.

β) La forte intensité des liaisons $\rangle C=O \rightarrow H-O$, fait prévoir qu'une telle association peut se réaliser entre :

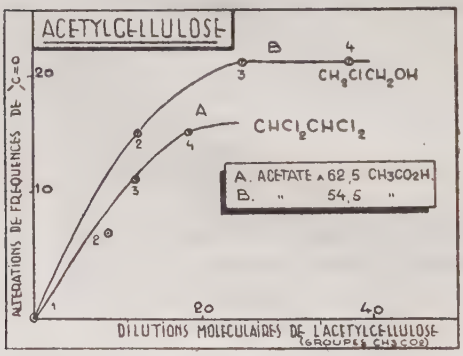


Fig. 33. — Liaison hydrogène entre l'acétylcellulose et un solvant chloré

1) Les groupes esters et les hydroxyles libres d'une ou plusieurs chaînes acétocellulosiques.

2) Une fonction alcool (ou l'eau) et les groupes esters d'acides carboxyliques de la cellulose (propionates, acétate, butyrate, etc.).

3) Les hydroxyles accessibles et les groupes $\rangle C=O$ des cétones ou esters au cours du gonflement ou de la gélatinisation des dérivés cellulosiques. Indépendamment de l'hypothèse d'une liaison polaire entre la fonction carbonyle d'un solvant et les groupes esters du polymère, il semble que l'établissement d'une liaison hydrogène de la part des hydroxyles intervient dans l'abaissement de solubilité lorsque le taux d'estérification devient maximum.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

On admet à l'heure actuelle que la majorité des propriétés des substances polymérisées se rattachent intimement à deux facteurs distincts qui sont, d'une part, la structure physique intime des molécules polymérisées et d'autre part, leur réactivité physico-chimique.

Les polymères de la classe des *élastomères* sont ceux pour lesquels le premier de ces facteurs joue un rôle prépondérant puisque la flexibi-

lité, l'individualité et la facilité de repliement des macromolécules et inversement leur faible réactivité, sont responsables à la fois des propriétés hautement élastiques et des possibilités de gonflement dans des solvants doués d'une réactivité en général peu marquée.

L'importance du second des facteurs précédents justifie, par contre, les propriétés qui caractérisent les polymères « polaires » de la classe des *substances fibreuses*. Les macromolécules, en raison de la forte cohésion chimique qui les unit suivant un véritable réseau cristallin, n'occupent plus des positions qui correspondent à un état de désordre statistique maximum. Leurs propriétés mécaniques sont alors attribuables à une modification temporaire de la structure des éléments constitutifs de la molécule et corrélativement, leur gonflement ne peut se produire que dans des conditions assez particulières que nous avons tenté d'aborder dans la présente étude en choisissant les polymères cellulosiques pour lesquels la polarité des groupes monomères est très développée au détriment de la flexibilité du squelette moléculaire.

Les quelques résultats obtenus semblent pouvoir préciser le mécanisme des réactions d'addition qui s'établissent entre le polymère et un milieu de gonflement, ces phénomènes de solvatation ayant pour conséquence de perturber ou même de détruire les forces de liaisons intermacromoléculaires.

Il appartient donc aux physico-chimistes de développer dans un domaine plus général les connaissances sur les associations moléculaires et en particulier de définir les valeurs relatives des énergies de cohésion des mélanges moléculaires de nature quelconque. Il est permis de penser que de telles données pourraient aboutir à des résultats pratiques d'une haute portée dans le domaine des hauts polymères.

RÉSUMÉ

Deux problèmes ont été abordés au cours de cet exposé :

I. — Mécanisme du gonflement des polymères cellulosiques

a) Une étude analytique du gonflement des dérivés cellulosiques dans différents composés permet de confirmer, par un raisonnement analogue à celui qui caractérise la méthode des restes, que la nature polaire des molécules cellulosiques donne lieu à des réactions d'addition stables en présence d'agents de gonflement. Suivant l'importance relative de l'énergie de cohésion des molécules polymérisés par rapport à l'énergie qui assure la solvatation, le degré de dispersion peut varier depuis le gonflement intraréticulaire jusqu'à la dispersion complète. Les exemples étudiés ont été les suivants :

Polymère	Agent de dispersion	Composé d'addition	Mode de gonflement
Cellulose native . . .	Acide phosphorique.	1 PO_4H_3 pour 3 groupes C_6.	Gonflement intraréticulaire.
Nitrate de cellulose . .	Acide phosphorique-eau.	1 H_2O par OH cellulosique.	*Idem*.
Acétate de cellulose . . .	Hydrocarbures chlorés ($CHCl_3$, CH_2Cl_2, $C_2H_2Cl_4$, $C_2H_4Cl_2$).	1 hydrocarb. par groupe acétylé.	Gélatinisation et coacervation.
Nitrate de cellulose . .	Phosphate tributylique.	1 phosphate pour 2,5 groupes C_6.	Dispersion dans un solvant direct.
Nitrate de cellulose . .	Phosphate tricrésylique-alcool.	1 phosphate pour 4 groupes C_6 et alcool (en prop. variable suivant les cas envisagés).	Dispersion dans un mélange solvant.

b) Indépendamment de leur activité propre, les dimensions stériques des molécules des agents de solvatation influent sur leur possibilité de pénétration dans le réseau cellulosique (ce qui limite ainsi leur pouvoir solvant) et sur le nombre des centres d'attraction du polymère qui ne sont pas affectés par la réaction d'addition.

c) Le cas des mélanges solvants semble correspondre à une solvatation mixte qui favorise l'introduction intraréticulaire du solvant « indirect » responsable de la dispersion.

d) Le mécanisme de la solubilisation rejoint ainsi celui de la plastification ou des phénomènes d'inclusions qui correspondent à un effet de recristallisation des chaînes polymérisées ayant subi *a priori* une action de dispersion.

II. — Nature des réactions de solvatation

a) Les interactions mises en jeu ont été suivies d'après les perturbations éventuelles des vibrations des groupes polaires responsables de la réaction d'addition. Si des résultats incertains ont été obtenus pour les associations de nature polaire, la spectrographie infra-rouge met en évidence des liaisons « hydrogène » qui se développent sur les groupes carbonyles de l'acétate de cellulose.

b) Cette méthode spectrale précise enfin que la constitution du type $R-O-N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$ semble devoir être attribuée à la nature encore discutée des groupes esters du nitrate de cellulose.

BIBLIOGRAPHIE

1. Mark. — *Chem. Rev.* (1940), **26**, 169.
2. Ellis et Bath. — *J. Am. Chem. Soc.* (1940), **62**, 2859.
3. Katz. — *Disc. Farad. Soc.* (1932), 279.
4. Champetier. — *Ann. Chim.* (1933), **20**, 5.
5. Sheppard et Newsome — *J. Phys. Chem.* (1930), **34**, 1158.
6. Demougin. — *Mém. des Poudres* (1932), **25**, 287.
7. Bain, Bark et Good. — *Trans. Farad. Soc.* (1933), **29**, 1086.
8. Jenkins Bennet et Rubinstein. — *J. Phys. Chem.* (1930), **34**, 2330.
9. Knoevenagel. — *Koll. Chem.* (1923), **17**, 51.
10. Desmaroux. — *J. Chim. Phys.* (1931), **28**, 163.
11. Mardles — *J. Chem. Soc.* (1923), **127**, 2940.
12. Hess Tomonari et Trogus. — *Z. Phys. Chem.* (1932), 351.
13. Wilson et Miles. — *Phil. Trans. Roy. Soc.* (1934), **233**, 247.
14. Meunier. — *Chim. Ind.* (1932), **27**, 251.
15. Desmaroux, Petitpas, Mathieu et Vandoni. — *Mém. Serv. Chim. Etat* (1943), **30**.
16. Desmaroux et Petitpas. — *C. R. Acad. Sc.* (1944), **218**, 785.
17. Hess. — *Z. Phys. Chem.* (1932), 351.
18. Trillat. — *C. R. Acad. Sc.* (1930), 655.
19. Mathieu. — *C. R. Acad. Sc.* (1936), **202**, 46.
20. Katz, Derksen et Hess. — *Z. Phys. Chem.* (1930), **151**.
21. Dobry et Duclaux. — *Bull.* (1934), **5**, 967.
22. Perrier et Mathieu. — *C. R. Acad. Sc.* (1942), **214**, 70.
23. Kratky et Saito. — *Koll. Z.* (1935), **70**, 14.
24. Meyer. — *Helv. Chim. Acta* (1940), **23**, 1063.
25. Schultz. — *Z. Phys. Chem.* (1939), **1**, 184.
26. Huggins. — *Ann. N. Y. Acad. Sc.* (1942), **43**, 1.
27. Flory. — *J. Chem. Phys.* (1942), **10**, 51.
28. Doty et Zable — *J. Polym. Sc.* (1946), **1**, 90.
29. Gee. — *Trans. Farad. Soc.* (1942), **38**, 418.
30. Frith et Tucket. — *Trans. Farad. Soc.* (1945), **41**, 90.
31. Boissonnas et Meyer. — *Helv. Chim. Acta* (1937), **20**, 783.
32. Hagger et van der Wyk. — *Helv. Chim. Acta* (1940), **23**, 484.
33. Knoevenagel. — *Koll. Beih.* (1922) **16**, 180.
34. Sheppard et Newsome. — *J. Phys. Chem.* (1932), **36**, 930.
35. Liepatow et Preobrajenskaja. — *Koll. Z.* (1934), **68**, 324.
36. Nakashima et Saito — *J. Soc. Chim.* (Jap) (1935), **38**, 252.

37. Papkov et Kargin. *J. Chim. Phys.* (U. R. S. S.) (1937), **9**, 631.
38. Okatow. — *J. Prakt. Chim.* (1938), 1248.
39. Tager et Kargin. — *Act. Phys.* (U. R. S. S.) (1941), **14**, 713.
40. Kunze. — *Z. Phys. Chem.* (1940), **188**, 90.
41. Assaf, Haas et Purves. — *J. Am. Chem. Soc.* (1944), **66**, 66.
42. Calvet. — *C. R. Acad. Sc.* (1941), **213**, 126.
43. Moll. — *Koll. Z.* (1938), **85**, 335.
44. Sakurada et Lee. — *J. Soc. Chim.* (Jap.) (1937), **40**, 425.
45 Takei et Erbring. — *Koll. Z.* (1942), **101**, 129.
46. Reinhart et Kline. — *Ind. Eng. Chem.* (1940), **32**, 185.
47. Bleitzinger et Aiken. — *Ind. Eng. Chem.* (1943), **35**, 474, 1211.
48. Delmonte. — *Ind. Eng. Chem.* (1942), **34**, 764.
49. M. Mathieu. — *C. R. Acad. Sc.* (1941), **212**, 157.
50. Clément et Rivière. — *Ann. Chim. Analyt.* (1934).
51. Mac Nally et Sheppard. — *J. Phys. Chem.* (1931), **35**, 2498.
52. Heymans et Galingaert. — *Ind. Eng. Chem.* (1924), **9**, 939.
53. Ishii. — *J. Cell. Inst.* (Tokio) (1931), **7**, 51.
54. Renard. — *C. R. 18e Congrès Chim. Ind.* (1938).
55. Iwanowa. — *Org. Chem. Ind* (U. R. S S.) (1937), **4**, 371.
56. Ott. — *Ind. Eng. Chem.* (1940), **32**, 1641.
57. Jones. — *J. Soc. Chem. Ind.* (1933), **52**, 251.
58. Gloor et Gilbert. — *Ind. Eng. Chem.* (1941), **33**, 597.
59. Fordyce. — *Ind. Eng. Chem.* (1941), **32**, 1053.
60. Mardles. — *J. Chem. Soc.* (1924), **125**, 2244.
61. Steurer. — *Z. Phys. Chem.* (1941), **190**, 16.
62 Takei. — *Koll. Zeit.* (1944), **106**, 30.
63. Drinberg. — *Chem. J.* (U. R. S. S.) (1931), **4**, 87.
64. Dobry. — *J. Chim. Phys.* (1934), **31**, 368.
65. Duclaux. — *Traité de Chim. Phys.* (1934).
66. Tankard. — *J. Text. Inst.* (1937), **28**, 263.
67. L. Clément. — *Bull.* (1943), **10**, 386.
68. Ph. Hermans. — *Phys. Coll. fibers* (Elsevier, Publ.) (1946).
69. Champetier et Viallard. — *C. R. Acad. Sc.* (1937), **205**, 1387.
70. Champetier. — *C. R. Acad. Sc.* (1933), **196**, 930.
71. Fordyce. — U. P. S. 2.128.052 (1938).
72. Frey. — *Thèse* (Zurich) (1926).
73. Staudinger. — *Ann.* (1938), **535**, 47.
74. Champetier et Clément. — *C. R. Acad. Sc.* (1946), **222**, 92.
75. Dobry. — *J. Chim. Phys.* (1938), **35**, 387.
76. Esselen. — *Ind. Eng. Chem.* (1920), **12**, 801.
77. Barthélemy. — *Chim. Ind.* (1931), **25**, 819.
78. Dobry. — *J. Chim. Phys.* (1939), **36**, 207.
79. Mardles. — *Chim. Ind.* (1923), **42**, 127.
80. Ostwald. — *Koll. Zeit.* (1932), **58**, 215.
81. Berl et Koerber. — *J. Am. Chem. Soc.* (1939), **61**, 154.
82. Papkow. — *Act. Phys.* (U. R. S. S.), **8**, 647.
83. Reinhart et Kline. — *Ind. Eng. Chem.* (1939), **31**, 1522.
84. Krauss. — *Nitrocell.* (1940), **11**, 226.
85. Staudinger et Dohle. — *J. Prakt. Chim.* (1943), **161**, 219.
86. Champetier et Clément. — *C. R. Acad. Sc.* (1946), **222**, 553.

87. Lenormant et Clément. — *Bull.* (1946), 559.
88. Pauling et Brockway. — *J. Am. Chem. Soc.* (1937), **59**, 13.
89. Chedin. — *J. Phys. Rad.* (1939), **10**, 445.
90. Lecomte et J. P. Mathieu. — *J. Chim. Phys.* (1942), **39**, 57.
91. Staudinger. — *Makrom. Chim. der Cell. Nitr.*, Fribourg (1946).
92. Vignon. — *C. R. Acad. Sc.* (1903), 509.
93. Champetier et Clément — *C. R. Acad. Sc.* (1947), **224**, 199.
94. Smyth. — *J. Am. Chem. Soc.* (1938), **60**, 183.
95. Cowley et Partington. — *Nature* (1935), **136**, 643.
96. Gordy. — *J. Am. Chem. Soc.* (1938), **60**, 605.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Théories thermodynamiques de l'élasticité des hauts polymères.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 mars 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 642, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 715. — 7-1947.